



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2011

Ana Cristina

Rodrigues de Barros

**Efeito do fogo florestal na fixação de fósforo no
solo sub-superficial**



Universidade de Aveiro Departamento de Química

2011

**Ana Cristina
Rodrigues de Barros**

**Efeito do fogo florestal na fixação de fósforo no
solo sub-superficial**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Marta Otero Cabero, Investigadora Auxiliar no Departamento de Química / CESAM da Universidade de Aveiro e co-orientação do Professor Doutor Valdemar Inocêncio Esteves, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Prof. Doutor Artur Manuel Soares da Silva

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Isabel Lillebø

Investigadora Auxiliar do Departamento de Biologia / CESAM

Doutora Marta Otero Cabero

Investigadora do Departamento do Departamento de Química / CESAM

Prof. Doutor Valdemar Inocêncio Esteves

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Todas as palavras que se possam escrever são certamente insuficientes para agradecer a todas as pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço em especial à Doutora Marta Otero Cabero pelos seus ensinamentos, conselhos, ajuda, apoio, orientação e amizade que me concedeu, assim como ao Prof. Doutor Valdemar Inocêncio Esteves pela sua disponibilidade, co-orientação, apoio e compreensão para a realização deste trabalho ao longo deste ano.

Agradeço igualmente e enalteço o papel fundamental da Doutora Maria Teresa Caldeira, imprescindível em todas as etapas laboratoriais, e retribuo a amizade e os ensinamentos cedidos.

A todos os meus colegas de laboratório de quem sempre recebi uma grande simpatia, ajuda e amizade, Patrícia, Daniel, Bruna, Elsa, e todos os outros que de certa forma me receberam amavelmente no seu local laboral e me inculcaram um espírito de equipa desde o primeiro dia.

À minha família, Mãe, Pai e Irmã por todo o apoio e compreensão cruciais em todo o meu percurso académico, sem nunca esmorecerem a sua confiança e respeito.

Às minhas grandes amigas Patrícia e Filipa pela ajuda, paciência e pelo carinho sempre cedido nos momentos mais importantes desta caminhada.

Ao Daniel, grande companheiro, amigo, pela sua presença todos os dias desta e de outras caminhadas.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

Palavras-chave

Adsorção, Fogos florestais, Solos, Nutrientes, Fósforo, Isotermas, Extração sequencial.

Resumo

Os fogos florestais apresentam efeitos dramáticos em diferentes níveis dos ecossistemas. Entre estes é a degradação do solo subsequente do fogo, principalmente relacionados com a danificação da estrutura, perda de matéria orgânica e perda de nutrientes. Sendo o fósforo um nutriente limitante é importante saber até que ponto os incêndios florestais afectam a capacidade de retenção e a sua disponibilidade no solo, não só na camada superficial como também na sub-superficial.

Este estudo tem como objectivo a análise do impacto dos fogos florestais na adsorção e concentração das principais fracções de fósforo no solo entre os 3 – 6 cm de profundidade. Com esse fim, foram utilizadas amostras de três tipos de solo provenientes duma floresta de pinheiro: solos não queimados (SNQ), que não sofreram o fogo, solos queimados de baixa intensidade (SQBI), que sofreram um fogo de baixa intensidade relativa, e solos queimados de alta intensidade (SQAI), que sofreram um fogo de alta intensidade relativa. Pela caracterização dos solos verificou-se que o fogo florestal incrementa os parâmetros Condutividade, Humidade e Fracção Fina nos SQ em relação aos SNQ, sendo que apenas o pH não é afectado. No que diz respeito a parâmetros como LOI, Teor Total de Fe, Mn e Al, Teor de óxidos de Fe e Mn e Teor de Carbono Orgânico total, o fogo florestal provocou uma diminuição dos seus valores presentes nos solos queimados em relação aos SNQ.

Um estudo cinético da adsorção foi realizado, permitindo determinar o tempo que os solos demoram a atingir o equilíbrio de adsorção de fósforo nos três solos em estudo sendo este de, aproximadamente, 48 horas. A equação de pseudo-segunda ordem descreve satisfatoriamente os resultados experimentais de adsorção de P nos solos em estudo ao longo do tempo, sendo que os valores das constantes cinéticas confirmam que os SNQ apresentam uma velocidade de adsorção de fósforo ligeiramente maior que os SQBI, e ambos ligeiramente superiores aos SQAI. Contudo, não se demonstra que a intensidade provoque alterações no solo ao nível da velocidade de adsorção de fósforo pelo solo.

Em seguida, o estudo do equilíbrio de adsorção mostrou que as isotermas de adsorção de fósforo são similares para os três solos. A isoterma de Langmuir proporciona um bom ajuste dos resultados, verificando-se uma capacidade de adsorção ligeiramente superior nos SQBI do que no resto, sendo que os SQAI apresentam a menor capacidade de adsorção dos três solos.

Por último, o fracionamento do fósforo nos solos em estudo revelou uma grande variabilidade interna para os três tipos de solo em estudo, o que torna difícil extrair conclusões definitivas sobre o efeito do fogo. No entanto, o fósforo lábil destacou-se por ser a única forma de fósforo em estudo para a qual foi verificada, não só uma diminuição da sua concentração nos solos queimados, mas também uma diminuição mais acentuada para uma maior intensidade do fogo florestal.

Keywords

Adsorption, Forest Fires, Soils, Nutrients, Phosphorus, Isotherms, Sequential extraction.

Abstract

Forest fires have dramatic effects at different levels of the ecosystems. Among them it is the soil degradation subsequent to fire, mainly related to the structure damages, the loss of organic matter and the loss of nutrients. Being phosphorus a limiting nutrient, it is important to find out the extent to which forest fires affect the soil retention capacity and its availability on soils, not only at the surface level but also at the subsurface one.

This study aims to analyze the impact of forest fires in the adsorption and concentration of the main phosphorus fractions in the soil 3-6 cm depth. With this purpose, three types of soil samples from a pine forest were used: unburned soils (SNQ), which did not suffer any fire, low intensity burned soils (SQBI), which suffered a fire with a relative low intensity and high intensity burned soils (SQAI), which suffered a fire with a relative high intensity.

Soil characterization showed that a forest fire increases some parameters, such as, conductivity, moisture and Fine Fraction, but it does not affect pH significantly. With regard to parameters such as LOI, Total Content of Fe, Mn and Al, Fe and Mn oxides Content and Total Organic Carbon Content, a forest fire caused a decrease in their values presents in burned soils compared to unburned soils.

An adsorption kinetic study was conducted to determine the time that soils take to reach the adsorption equilibrium for phosphorus, showing that, for the soils under study, it is approximately 48 hours. The pseudo second-order equation describes satisfactorily the experimental kinetic results of adsorption of P onto the soils under study, and the values of kinetics constants confirm that phosphorus sorption onto SNQ is slightly faster than onto SQBI, and also than onto SQAI. In any case, the fire intensity does not seem to result in changes in the phosphorus sorption rate onto the soils under study.

Then, the study on the phosphorus adsorption equilibrium showed that adsorption isotherms are similar for the three soils considered. The Langmuir isotherm provides good fittings of the equilibrium experimental results, allowing to verify that the adsorption capacity of SQBI is slightly higher than that of SQBI and SQAI, this last having the lowest adsorption capacity of the three soils.

Finally, phosphorus fractionation revealed a large internal variability for the three soil types under study, making it difficult to draw firm conclusions about the effect of fire. However, the labile P fraction is the only form of P in the study which not only shows a lower concentration in the burned soils compared with those unburned but, also, the higher the intensity of fire, the lower the labile P concentration.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ABREVIATURAS	VII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 INCÊNDIOS FLORESTAIS.....	3
1.1.1 CONCEITOS GERAIS	3
1.1.2 ALTERAÇÕES PROVOCADAS NOS SOLOS	3
1.1.3 PROBLEMÁTICA	6
1.1.4 CONTEXTUALIZAÇÃO MUNDIAL E EM PORTUGAL	7
1.2 FÓSFORO	8
1.2.1 CONCEITOS GERAIS	8
1.2.2 CICLO DO FÓSFORO	11
1.2.3 FÓSFORO NO SOLO	13
1.3 ADSORÇÃO	15
1.3.1 CONCEITOS GERAIS	15
1.3.2 TIPOS DE ADSORÇÃO	16
1.3.3 ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	17
1.3.4 CINÉTICA DA ADSORÇÃO	19
1.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	20
1.4 EXTRACÇÃO SEQUENCIAL	22
1.5 OBJECTIVOS DO TRABALHO	23
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	25
2.1 MATERIAL E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	27
2.1.1 LAVAGEM DO MATERIAL DE LABORATÓRIO	27
2.1.2 EQUIPAMENTOS REQUISITADOS	27
2.2 SOLOS.....	28
2.2.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM	28
2.2.2 AMOSTRAGEM	29
2.2.3 ARMAZENAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O ESTUDO	31
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	32
2.3.1 pH E CONDUTIVIDADE	32
2.3.2 DETERMINAÇÃO DA FRACÇÃO “FINA”	32
2.3.3 HUMIDADE E LOI (“LOSS ON IGNITION”)	32
2.3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FE, AL E MN	33
2.3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DE FE E MN	33
2.3.5.1 RECTA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO	34
2.3.5.2 RECTA DE CALIBRAÇÃO DE MANGANÊS	35
2.3.6 TOC – TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	36
2.4 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO.....	37
2.4.1 PREPARAÇÃO DO REAGENTE COMPLEXANTE.....	37
2.4.2 RECTA DE CALIBRAÇÃO	38
2.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO.....	39
2.5.1 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	41
2.5.1.1 PREPARAÇÃO DOS ENSAIOS.....	42
2.5.1.2 PREPARAÇÃO DOS BRANCOS	42
2.5.1.3 PREPARAÇÃO DOS CONTROLOS.....	43
2.5.1.4 FILTRAÇÃO	43

2.5.1.5	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO	43
2.5.2	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	43
2.5.2.1	PREPARAÇÃO DOS ENSAIOS	44
2.5.2.2	PREPARAÇÃO DOS BRANCOS	45
2.5.2.3	PREPARAÇÃO DOS CONTROLOS	45
2.5.2.4	FILTRAÇÃO	45
2.5.2.5	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO	45
2.6	MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS	46
2.6.1	MODELOS CINÉTICOS	46
2.6.1.1	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	46
2.6.1.2	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	47
2.6.2	MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	48
2.6.2.1	MODELO DE FREUNDLICH	48
2.6.2.2	MODELO DE LANGMUIR	49
2.7	EXTRACÇÃO SEQUENCIAL	49
2.7.1	MÉTODO DE WILLIAMS	50
2.7.1.1	EXTRACÇÕES DE FÓSFORO INORGÂNICO E ORGÂNICO	50
2.7.1.2	NEUTRALIZAÇÃO DOS ENSAIOS	50
2.7.1.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO	51
2.7.2	MÉTODO DE GOLTERMAN	51
2.7.2.1	EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO DE FÓSFORO LÁBIL	51
2.7.2.2	NEUTRALIZAÇÃO DOS ENSAIOS	51
2.7.2.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO	51
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	55
3.1.1	PH E CONDUTIVIDADE	55
3.1.2	HUMIDADE E LOI	57
3.1.3	FRACÇÃO “FINA” <63 µM	58
3.1.4	TEOR TOTAL DE Fe E AL E MN	59
3.1.5	TEOR DE ÓXIDOS DE Fe E MN	60
3.1.6	TOC – Teor de Carbono Orgânico Total	62
3.2	ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	63
3.2.1	ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	63
3.2.2	ESTUDO DO EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO	64
3.2.3	APLICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS	66
3.2.3.1	AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS	66
3.2.3.2	AJUSTE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	68
3.3	EXTRACÇÃO SEQUENCIAL DE FÓSFORO	71
3.3.1	EXTRACÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO	72
3.3.2	EXTRACÇÃO DE FÓSFORO ORGÂNICO	73
3.3.3	EXTRACÇÃO DE FÓSFORO LÁBIL	73
4.	CONCLUSÃO	77
5.	BIBLIOGRAFIA	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tabela resumo dos efeitos provocados pelos incêndios em solos florestais.	5
Tabela 2: Tabela quantitativa de valores de fósforo armazenado, em Mt, nos maiores reservatórios naturais de fósforo (<i>adaptado de Smil, 2000</i>).	10
Tabela 3: Tabela representativa dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para análise da adsorção.	20
Tabela 4: Tabela com indicação do equipamento utilizado neste estudo, com as respectivas marcas e modelos.	27
Tabela 5: Preparação das soluções padrão de fósforo e respectivos valores de absorvência obtidos a 880 nm.	38
Tabela 6: Tabela representativa dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, assim como, R^2 e s para os valores médios de SNQ, SQBI e SQBI.	68
Tabela 7: Tabela representativa dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para os resultados de equilíbrio de adsorção de P ($T = 294 \pm 1$ K) nos solos SNQ, SQBI e SQAI.	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Triângulo do fogo	3
Figura 2: Mapas ilustrativos das áreas ardidas em diferentes épocas, sendo o da esquerda representativo da década de 90, o do meio do ano de 2003 e o da direita, até 15 de Setembro de 2010 (<i>adaptado de DGRF, 2010</i>).....	8
Figura 3: Resumo de algumas propriedades do elemento fósforo.	9
Figura 4: Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do fósforo, pelos diversos compartimentos ambientais.....	12
Figura 5: Representação esquemática da dinâmica do fósforo no solo (<i>adaptado de Smil, 2000</i>).....	14
Figura 6: Representação esquemática da extracção sequencial pelo método de Williams (BCR-684).....	23
Figura 8: Fotos recolhidas no local de amostragem elucidando a vegetação presente.	28
Figura 7: Representação da localização geográfica do local de amostragem, no Distrito de Coimbra, região Centro e sub-região do Pinhal Interior Norte, povoação de Colmeal.	28
Figura 9: Divisão visual da encosta objecto de amostragem.	29
Figura 10: Esquema da disposição da área de estudo indicando a forma de amostragem em cada local.	30
Figura 11: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Ferro.	34
Figura 12: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Manganês para uma gama baixa de valores.	35
Figura 13: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Manganês para uma gama alta de valores.	36
Figura 14: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de fósforo.....	39
Figura 15: Gráficos representativos dos valores médios e desvios padrão de pH e Condutividade para os SNQ, SQBI e SQAI.....	56
Figura 16: Gráficos representativos dos valores médios e desvios padrão do teor de Humidade e do LOI... ..	57
Figura 17: Gráficos representativos da percentagem de partículas <63 µm, para SNQ, SQBI e SQAI.	58

Figura 18: Representação gráfica dos valores de $[Al]_s$ (mg/g), $[Fe]_s$ (mg/g) e $[Mn]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.....	60
Figura 19: Representação gráfica dos valores de $[Fe_{ox}]_s$ (mg/g) e $[Mn_{ox}]_s$ (mg/g), para SNQ, SQBI e SQAI.	61
Figura 20: Representação gráfica dos valores de teor de carbono orgânico total para SNQ, SQBI e SQAI. .	62
Figura 21: Representação gráfica de q_t ($\mu\text{g/L}$) vs tempo (horas) para SNQ, SQBI e SQBI ($T = 294 \pm 1\text{K}$).	64
Figura 22: Representação gráfica de q_e ($\mu\text{g/g}$) vs C_e ($\mu\text{g/L}$) para SNQ, SQBI e SQAI ($T = 294 \pm 1\text{K}$).	65
Figura 23: Representação gráfica q_t ($\mu\text{g/L}$) vs tempo (horas) para SNQ, SQBI e SQBI ($T = 294 \pm 1\text{K}$) junto aos ajustes proporcionados pelas equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.	67
Figura 24: Representação gráfica de q_e ($\mu\text{g/g}$) vs C_e ($\mu\text{g/L}$) para SNQ, SQBI e SQBI.	69
Figura 25: Representação gráfica $[P_i]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.	72
Figura 26: Representação gráfica $[P_o]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.	73
Figura 27: Representação gráfica $[P_L]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.	74

ABREVIATURAS

CO₂	Dióxido de Carbono
CO	Monóxido de carbono
C	Carbono Livre
ha	Hectares
DGRF	Direcção Geral de Recursos Florestais
P	Fósforo
P_o	Fósforo Orgânico
P_i	Fósforo Inorgânico
P_L	Fósforo lábil
RC	Reagente Combinado
rpm	rotações por minuto
T	Temperatura (°C)
t	tempo (h)
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
SNQ	Solos Não Queimados
SQ	Solos Queimados
SQBI	Solos Queimados de Baixa Intensidade
SQAI	Solos Queimados de Alta Intensidade

1.INTRODUÇÃO

1.1 INCÊNDIOS FLORESTAIS

1.1.1 CONCEITOS GERAIS

A combustão é definida como uma oxidação, reacção química na qual o oxigénio se combina com outros elementos. O carbono é um elemento naturalmente abundante, presente, entre outros materiais, na madeira. Quando a madeira se queima, promove-se a formação de gases, entre eles, o dióxido de carbono (CO_2) e o monóxido de carbono (CO). Quando o oxigénio se encontra em quantidades deficitárias, o carbono livre (C) é libertado, facto comprovado pelo fumo escuro libertado. Assim, podemos dizer que a combustão é uma reacção química em cadeia, isto é, a combinação que se dá entre uma substância (o combustível) e um comburente (o oxigénio do ar) com libertação de calor. Quando a combustão é controlável em alguma fase, mesmo que não tenha sido desencadeada voluntariamente, designa-se por *fogo*. Ao contrário, quando não é controlável designa-se por *incêndio*. O incêndio florestal pode-se assim definir como uma combustão viva, livre e generalizada da massa de combustíveis existentes (folhas, ervas, arbustos, árvores) nas áreas florestais. O fogo é então, o sinal visível da reacção química que se referiu anteriormente, bem como, o aumento da temperatura, o sinal sensível. Para que esta combinação resulte em incêndio florestal é necessário fornecer continuamente os três elementos que constituem os lados do triângulo do fogo - Calor, Oxigénio e Combustível (Figura 1) (Neary *et.al.*, 2005; Ferreira *et.al.*, 2008, Seijo, 2009).



Figura 1: Triângulo do fogo

1.1.2 ALTERAÇÕES PROVOCADAS NOS SOLOS

A acção dos fogos nas florestas é muito antiga, de tal forma que a vegetação existente actualmente é o resultado de um equilíbrio ecológico do meio natural, do qual o fogo é um elemento. No entanto, com a crescente intervenção do Homem, cuja intensidade aumenta de forma exponencial em função da densidade demográfica e do progresso técnico modifica este equilíbrio e com frequência, os resultados são desastrosos, produzindo

alguns dos impactos mais profundos sobre os ecossistemas, afectando vegetações, solos, faunas e até mesmo recursos hídricos (*Ferreira et.al., 2008; Úbeda et.al., 2006; Arcengui, 2008, Gomes, 2006*).

Esta adversidade impõe uma vasta gama de efeitos, dependendo da severidade do mosaico de fogo e dos acontecimentos hidrológicos pós-incêndios, nomeadamente ao nível das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Assim sendo, um incêndio pode ser caracterizado segundo a sua severidade, estando presente neste termo factores como, o comprimento e a quantidade de combustíveis acumulados ao longo do tempo, as características dos combustíveis (tamanho, inflamabilidade, humidade, conteúdo mineral), assim como, o local e o comportamento do incêndio e a transferência de calor durante a combustão de inflamáveis no subsolo e na superfície das camadas orgânicas (*DeBano et.al., 1998; Neary 2004; Turrion, et.al., 2010, Gomes, 2006; Seijo, 2009*).

Denote-se que vários estudos clarificam que nem sempre uma maior temperatura atingida é equivalente a uma maior devastação das propriedades do solo, isto porque, podemos considerar mais importante o factor tempo, ou seja, a duração do incêndio florestal do que a temperatura. Ou seja, fogos de alta intensidade (atingem temperaturas superiores a 1200°C) nem sempre resultam num impacto de alta gravidade no solo se a sua duração for curta, enquanto em fogos de baixa intensidade com temperaturas inferiores a 300°C, se houver uma permanência duradoura destes, vai proporcionar alterações ao nível das raízes vegetais e na matéria orgânica. (*Neary 2004; Pérez et.al., 2004; Litton e Santelices, 2003; Seijo, 2009*).

Quando o fogo consome a vegetação e as camadas subjacentes, podem-se formar condições hidrofóbicas com o aparecimento de uma discreta zona hidrofóbica no solo paralela á superfície, onde compostos orgânicos hidrofóbicos agregam minerais entre outros componentes do solo. Tal fenómeno sucede quando o solo atinge temperaturas na ordem dos 176 a 288°C. Solos hidrofóbicos impedem que a água se incorpore nestes agregados levando à permeabilização deste durante a precipitação, aumentando o escoamento superficial e a erosão. Portanto, o efeito resultante é classificado por uma redução do teor de humidade do solo, pela erosão das cinzas ricas em nutrientes e sedimentos depositados horizontalmente na superfície do solo e, finalmente, pela secagem. Solos mais secos também diminuem a viabilidade de microrganismos envolvidos nos ciclos biogeoquímicos, levando mesmo ao impedimento da sua recolonização por plantas,

passo crucial na sua estabilização (Tabela 1) (*Certini, 2005; Litton e Santelices, 2003; Palm et.al., 2007*).

Um dos impactos mais importantes em solos resulta da combustão da matéria orgânica, expressa pela produção de cinza negra (matéria orgânica crestada) ou pela produção de cinza branca (matéria orgânica incinerada), dependendo da severidade do incêndio, da humidade e espessura da camada orgânica, provocando mudanças na estrutura e na porosidade do solo (Tabela 1) (*Certini, 2005; Neary et.al., 2005; Varela, et.al., 2009*).

Mudanças biogeoquímicas em solos minerais apresentam-se mais pronunciadas quando o fogo é mais severo, pondo em risco mais elevado florestas com baixo nível de nutrientes. Para que o solo recupere os seus níveis de nutrientes após um incêndio florestal é necessário um longo período de tempo para a normalização do funcionamento dos ecossistemas, particularmente em regiões onde existe limitação de nutrientes ou em regiões semi-áridas onde a taxa de decomposição da matéria orgânica é mais lenta (*Certini, 2005; Galang et.al., 2010; Turrion et.al., 2010, Varela et.al., 2009; Arcengui, 2008*).

O efeito do fogo nas populações de microrganismos presentes nos solos e na sua composição vai depender da sua severidade, assim como, das condições climáticas pré e pós fogo nas zonas afectadas, sabendo-se de antemão que fogos mais severos provocam efeitos mais vastos, muitas vezes irremediáveis (Tabela1) (*Certini, 2005, Ferreira et.al., 2008*).

Tabela 1: Tabela resumo dos efeitos provocados pelos incêndios em solos florestais.

(adaptado de *Certini, 2005*).

PROPRIEDADES FÍSICAS E MINERALÓGICAS	
REPELÊNCIA À ÁGUA	Formação de uma camada contínua repelente à água presente a alguns centímetros abaixo da superfície, implicando limitações à permeabilidade do solo e, consequentemente, o aumento do escoamento e da própria erosão.
ESTABILIDADE ESTRUTURAL	Diminuição da complexidade do solo resultante da combustão da matéria orgânica.
DENSIDADE	O seu aumento é causado pelo colapso dos agregados, agravado pelo preenchimento dos espaços outrora existentes entre as cinzas e os minerais dispersos, apresentando resultados negativos ao nível da porosidade e da permeabilidade.
DISTRIBUIÇÃO E TAMANHO DAS PARTÍCULAS	Não apresenta resultados directos, contudo, pode levar à remoção da fracção fina por incremento da erosão.
pH	Aumenta, efemeramente, em solos não calcários, causada pela libertação de cationes alcalinos presentes na matéria orgânica.
ALTERAÇÕES MINERALÓGICAS	Alterações na composição mineralógica apenas a temperaturas superiores a 500°C.
COR	A presença da cor escura pode provir da carbonização e, a cor avermelhada deriva da formação de óxidos de ferro.

TEMPERATURA	Alterações temporárias devido ao desaparecimento da manta vegetal, assim como, da diminuição do albedo.
PROPRIEDADES QUÍMICAS	
QUANTIDADE DE MATÉRIA ORGÂNICA	Diminui imediatamente após o fogo, contudo, a longo prazo apresenta sinais de excedência do nível pré-fogo.
QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA	Mudanças notáveis, com um enriquecimento relativo na fracção mais recalcitrante a ataque bioquímico, devido tanto à queima selectiva de resíduos frescos (folhas, galhos, etc) como à formação de compostos aromáticos altamente polimerizados.
DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES	Incremento notável, embora que, em poucos anos o fósforo orgânico mineraliza a ortofosfato, sendo a perda por volatilização insignificante. Este ortofosfato não é lixiviado para o exterior do solo, mas, se não se apresentar brevemente na superfície do solo, vai precipitar com minerais disponíveis, entre eles, Cálcio, Magnésio e Potássio.
CAPACIDADE DE TROCA IÓNICA	Diminui proporcionalmente à perda de matéria orgânica.
SATURAÇÃO DE BASES	Acresce como consequência da libertação predominante de bases presentes na matéria orgânica por combustão.
PROPRIEDADES BIOLÓGICAS	
BIOMASSA MICROBIANA	Diminui, contudo, o seu restabelecimento vai depender da rapidez da recolonização vegetal.
COMPOSIÇÃO MICROBIANA	Altera-se pelo efeito selectivo do fogo sobre certos grupos de microrganismos e pela modificação imposta à vegetação, denotando-se uma diminuição mais acentuada em fungos do que em bactérias.
COMPOSIÇÃO DE INVERTEBRADOS	A sua abundância diminui, contudo não tão drasticamente como o caso anterior graças à sua maior capacidade de locomoção.
DIVERSIDADE DE INVERTEBRADOS	O seu efeito vai depender tanto da intensidade do fogo como da sua abundância pré-fogo. A recuperação vai também depender do tipo de <i>Filo</i> a que pertencem.

1.1.3 PROBLEMÁTICA

Apesar da problemática crescente dos incêndios florestais em Portugal, muito pouco se tem produzido, em termos de investigação científica, neste domínio. No entanto, a partir da segunda metade da década de 1980, aquando a aumento dos fogos florestais, esta situação alterou-se, promovendo-se o estudo de medidas e efeitos em torno desta calamidade (*Gomes, 2006; Sousa, 1999; Silva and Catry, 2006; Seijo, 2009*).

Alterações ao nível dos solos após incêndios florestais podem produzir diversas reacções na fauna e flora dos ecossistemas, assim como nos recursos hídricos agravados pela sua complexa interdependência. O efeito dos fogos pode ser quantificado em função do calor libertado pela combustão da biomassa, especificamente, intensidade e durabilidade, presentes no impacto gerado nas propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos (*Sousa, 1999; Rodrigues e Brandão, 2003; Certini, 2005; Arcengui, 2008; Carter and Foster, 2004*).

A degradação do solo pode persistir durante anos ou décadas após um incêndio, sendo responsável pela redução da infiltração da água e pelo aumento do escoamento (*Arcenegui et.al., 2008; Seijo, 2009*).

Já em relação aos microrganismos, os efeitos tanto a curto como a longo prazo estão inerentes à sustentabilidade dos ecossistemas ainda hoje incertos e muito estudados, dependendo de um número variado de características tanto ao nível do solo como ao nível climatérico, assim como ao nível da proporção e intensidade do incêndio florestal.

Em suma, os incêndios florestais provocam, sem dúvida, um dos maiores impactos no solo e na perturbação dos ecossistemas, apresentando-se tendencialmente mais graves e com uma maior área atingida (*Certini, 2005; Litton e Santelices, 2003; Neary, 2004, Gomes, 2006*).

Apesar de haver uma crescente consciencialização em torno desta temática seria primordial uma maior divulgação dos efeitos devastadores cientificamente comprovados num contexto sistemático e académico, podendo ser útil ao nível da gestão de recursos florestais ou na prevenção de incêndios florestais.

1.1.4 CONTEXTUALIZAÇÃO MUNDIAL E EM PORTUGAL

Os incêndios florestais são, maioritariamente, causados pelo Homem sendo apenas uma ínfima parte derivados de causas ambientais. Em regiões temperadas, tropicais e boreais há um maior fluxo de ocorrência de queimadas sendo a queima da biomassa característica regular de florestas de vários países mundiais, nomeadamente, nas florestas tropicais de países como o Brasil, a Indonésia, nas florestas temperadas e terras agrícolas dos Estados Unidos e de países europeus, nas florestas boreais da Sibéria, China e Canadá, assim como, nas savanas tropicais do continente africano (*Pérez et.al., 2004; Silva e Catry, 2006; Gomes, 2006*).

Estima-se que, numa escala global, entre 530×10^6 ha a 555×10^6 ha, são afectados anualmente por fogos florestais, representando um total de 60% da biomassa ardida (*Pérez et.al., 2004*).

Segundo as estatísticas fornecidas pela Direcção Geral dos Recursos Florestais (DGRF) entre 1980 e 1998 arderam, em Portugal Continental, cerca de $1,7 \times 10^6$ ha, o que corresponde a uma média de 89.000ha por ano, e para os anos seguintes até 2002, uma

média anual de 116.697ha. Desde então a situação agravou-se, destacando-se o ano de 2003 com uma área queimada de 425.706ha, 2004 com 129.539ha, 2005 com 312.829ha e 2006 com 57.994ha (Figura 2) (DGRF, 2010; Gomes, 2006).

Nos últimos resultados apresentados pela DGRF registam-se 19.567 ocorrências (3.416 incêndios florestais e 16.151 fogos florestais) que resultaram numa área ardida de 117.949ha, já este ano. Na análise distrital, em 2010, os distritos do Porto, Aveiro e Braga concentram 53% do total de ocorrências registadas. Quase 50% das ocorrências aqui descritas resultaram de negligência por uso de fogo (queimas, queimadas, fogueiras, cigarros, entre outras) (DGRF, 2010; Rodrigues e Brandão, 2003; Gomes, 2006).

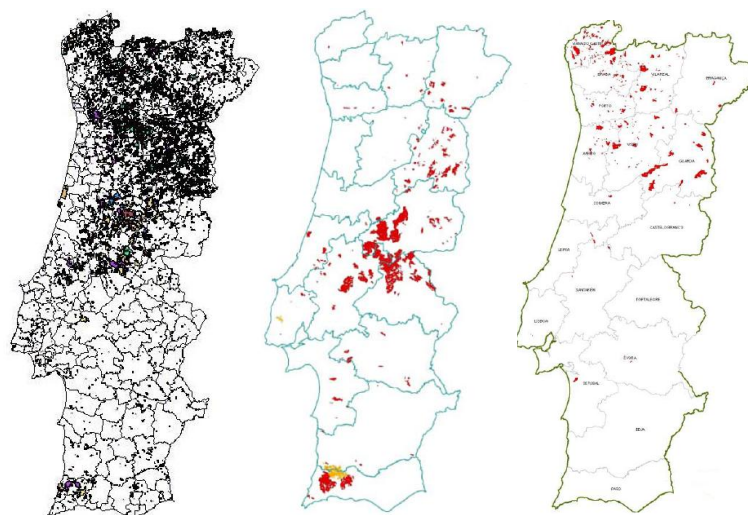


Figura 2: Mapas ilustrativos das áreas ardidas em diferentes épocas, sendo o da esquerda representativo da década de 90, o do meio do ano de 2003 e o da direita, até 15 de Setembro de 2010 (*adaptado de DGRF, 2010*).

1.2 FÓSFORO

1.2.1 CONCEITOS GERAIS

O fósforo é considerado um elemento químico essencial pela sua presença em mecanismos vitais para os seres vivos, e, tendo em conta que se apresenta em menor abundância que os restantes macronutrientes, é considerado um limitante à fertilidade. É de notar que este elemento essencial está presente em certas enzimas, proteínas ou lípidos,

bem como, na estrutura de ácidos nucleicos (Busman *et.al.*, 2002; Jakemunee and Junsomboon, 2009; Jalali, 2007; Tan and Lagerkvist, 2011; Rittmann, 2011).

O fósforo (grego *phosphorus* – “portador de luz”) é um elemento químico de símbolo *P*, número atômico 15 e massa atômica de 31, descoberto em 1669 por um alemão, *Henning Brandt*. O fósforo comum foi comercializado, pela primeira vez em 1827 por *John Walker*, que descobriu que este composto ardia aquando o seu fraccionamento contra certas paredes (Smil, 2000) (Figura 3).


FÓSFORO 			
CARACTERÍSTICAS		PROPRIEDADES ATÓMICAS	
NOME	<i>Fósforo</i>	ELECTRONEGATIVIDADE	2,1
SÍMBOLO	<i>P</i>	TEMPERATURA FUSÃO	44,2°C
NÚMERO ATÓMICO	15	TEMPERATURA EBULIÇÃO	280°C
TP	<i>Grupo 15, Período 3</i>	RAIO COVALENTE	106 pm
MASSA ATOMIC	30,9738 g/mol	RAIO DE VAN DEER WAALS	180 pm
CONFIGURAÇÃO ELECTRÓNICA	$[Ne] 3s^2 3p^3$	ELECTRONEGATIVIDADE	2,1
INFORMAÇÕES GERAIS			
DESCOBERTO POR		<i>Henning Brandt</i>	
ANO		1669	
ESTADO FÍSICO		<i>Sólido</i>	
ASPECTO		<i>Incolor, branco ceroso, amarelo, escarlate, vermelho, violeta, preto</i>	

Figura 3: Resumo de algumas propriedades do elemento fósforo.

Apesar deste composto estar amplamente distribuído no solo, o fósforo não se encontra na forma elementar, uma vez que, neste caso, se apresenta muito reactivo, combinando-se com o oxigénio quando exposto ao ar (Smil, 2000; Jalali, 2007).

Uma grande parte da biomassa da Terra encontra-se armazenada na forma de fitomassa florestal, estando o fósforo presente em quantidades ínfimas, uma vez que não está presente na composição da celulose, hemicelulose nem na lenhina, três polímeros maioritários da fitomassa lenhosa. Numa análise quantitativa o carbono e o azoto encontram-se presentes num total de 45% e 0,2-0,3%, respectivamente, no global da biomassa florestal, enquanto o fósforo apenas contribui com 0,005% proveniente dos troncos das árvores coníferas e 0,025% presente na superfície do solo florestal (Smil, 2000; Tan and Lagerkvist, 2011).

O fósforo litosférico encontra-se todo ele armazenado em sedimentos marinhos e de água doce, estando presente também em rochas vulcânicas e metamórficas, contudo em menor quantidade. Este imenso reservatório natural, todavia pequeno em termos globais, contém cerca de 4×10^{15} t de fósforo, que não se encontra disponível para plantas, nem mesmo para a exploração humana (*Smil, 2000*) (*Tabela 2*).

Tabela 2: Tabela quantitativa de valores de fósforo armazenado, em Mt, nos maiores reservatórios naturais de fósforo (*adaptado de Smil, 2000*).

RESERVATÓRIOS NATURAIS	TOTAL ARMAZENADO (Mt P)
<i>Oceano</i>	<i>93000</i>
Superfície	8000
Fundo	85000
<i>Solos</i>	<i>40-50</i>
P inorgânico	35-40
P orgânico	5-10
<i>Fitomassa</i>	<i>570-625</i>
Terrestre	500-570
Marinha	70-75
<i>Zoomassa</i>	<i>30-50</i>
<i>Antropomassa</i>	<i>3</i>

Desde meados do século XIX, no entanto, tem-se verificado algumas explorações mineiras em certos depósitos mais ricos e acessíveis da rocha fosfatada, a fim de assegurar quantidades deste composto para fertilizantes ou outros usos industriais. Todavia, o maior reservatório natural de fósforo potencialmente acessível às plantas é, sem dúvida, o solo (*Smil, 2000*).

Considerando que nos primeiros 50 cm de solo existe, em média, 0,05% de fósforo total, este pode ser quantificado, aproximadamente em cerca de 50 Gt de fósforo presente, ou seja, $3,75 \text{ t ha}^{-1}$ (*Smil, 2000*). Assim sendo, no que toca à sua distribuição no solo, a quantidade de fósforo presente varia entre 500 e os 2500 kg ha^{-1} dos quais 15 a 70%

encontra-se fortemente adsorvido sob formas inorgânicas insolúveis, sendo o restante fósforo de natureza orgânica, sobretudo proveniente de organismos do solo e da mesofauna (Smil, 2000).

Anualmente são consumidos quase 9 Gt de matéria lenhosa na combustão da biomassa em incêndios florestais, correspondente a cerca de 2,5 Mt de fósforo, e cerca de 6 Gt de combustíveis fósseis numa contribuição de 0,7 Mt de fósforo (Smil, 2000)

1.2.2 CICLO DO FÓSFORO

Consideremos o ciclo de fósforo como sendo o ciclo biogeoquímico que descreve o movimento de fósforo pelos diversos compartimentos ambientais como a litosfera, hidrosfera e biosfera. Este composto move-se muito rapidamente através de plantas e animais, contudo, os processos necessários para que este se distribua no solo ou no mar são morosos, tornando este dos ciclos mais demorados do conjunto de ciclos biogeoquímicos (Jalali, 2007; Rittmann, 2011).

Os grandes depósitos de fósforo no solo são então as rochas vulcânicas. Numa breve análise do ciclo biogeoquímico do fósforo, por erosão das rochas vulcânicas, o fósforo depositado nestas é libertado para os ecossistemas na forma de fósforo inorgânico. Este é absorvido pelos produtores primários na forma de ortofosfatos e é incorporado na estrutura de diversas moléculas orgânicas, passando para outros níveis tróficos através da cadeia alimentar. Já o fósforo orgânico é devolvido ao solo através da acção de microrganismos decompositores, sendo a biomassa e os excrementos transformados em ortofosfatos minerais, ficando desta forma novamente disponíveis para os produtores primários. Porém, grandes quantidades de fosfatos são lixiviados e arrastados para o mar, onde uma parte se deposita nos sedimentos superficiais e outra parte se perde nos sedimentos profundos (Figura 8) (Smil, 2000; Busman et.al., 2002; Galang et.al., 2010; Tan and Lagerkvist, 2011).

Para além disto, os fosfatos solúveis libertados pelo intemperismo são rapidamente imobilizados (fixados) em formas insolúveis. Tal facto leva a que apenas uma pequena fracção de fósforo presente no solo se encontre disponível para as plantas dissolvido como fosfatos (PO_4^{3-}), sendo geralmente considerado um dos nutrientes limitante para os ecossistemas terrestres (Busman, 2002, Jalali, 2007).

A presença de fósforo no solo advém da desintegração e decomposição da rocha matriz, encontrando-se também adsorvido a complexos inorgânicos como argilas, carbonatos ou hidróxidos de ferro, ou então a complexos orgânicos, originário de uma adubação química ou então via animal (*Schaetz e Anderson, 2005; Tan and Lagerkvist, 2011*).

As interferências humanas no ciclo do fósforo podem ser resumidas a vários factores principais, sendo eles, a erosão acelerada e o escoamento superficial devido à destruição das florestas (queimas, desflorestação, pastagens, urbanização); reutilização e/ou reciclagem de resíduos orgânicos (agricultura); tratamento de esgotos e águas residuais (dejectos humanos, detergentes fosfatados) e, finalmente, utilização de fertilizantes inorgânicos (adubos) preparados a partir de fosfato proveniente de rochas fosfatadas (Figura 4) (Smil, 2000; Busman et.al., 2002, Rittmann, 2011).

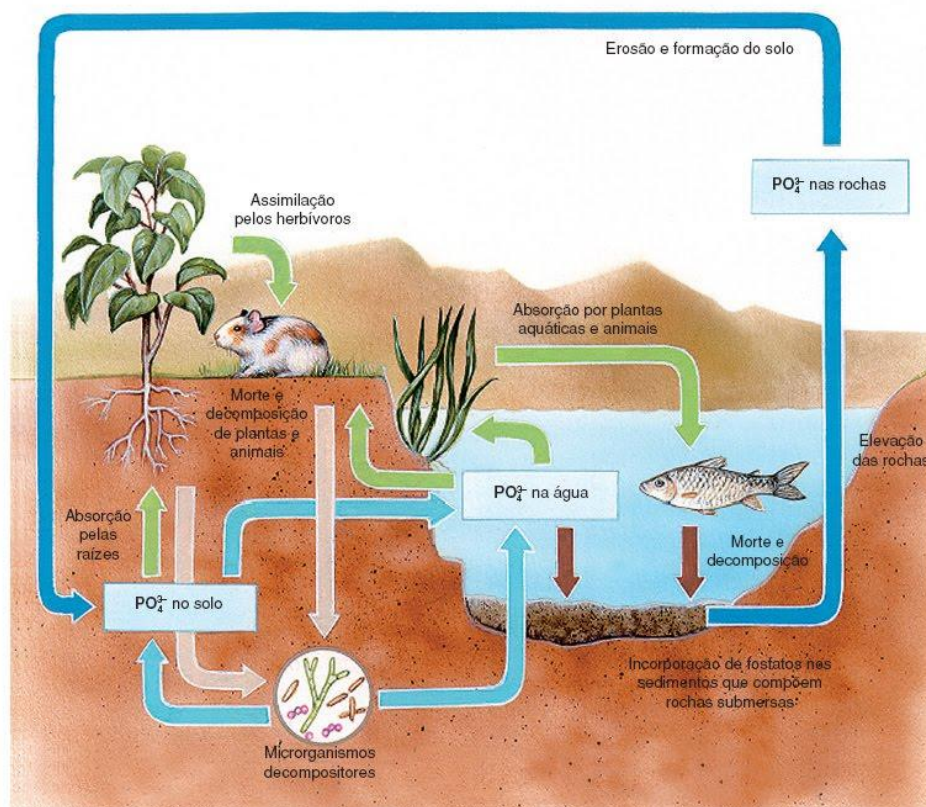


Figura 4: Representação esquemática do ciclo biogeoquímico do fósforo, pelos diversos compartimentos ambientais

1.2.3 FÓSFORO NO SOLO

O papel significativo do fósforo na edificação e sustentabilidade dos solos tem sido à muito reconhecida na agricultura em todo o mundo (*Cross e Schlesinger, 1995*).

Apesar do avanço científico na pesquisa de conhecimento acerca do comportamento do fósforo no solo, a compreensão da sua dinâmica no sistema solo/planta ainda não se encontra culminada. Porém, a ciência tem tendencialmente apontado no sentido da investigação das transformações físico-químicas do fósforo e na sua adsorção em superfícies de componentes dos solos, levando a uma melhor compreensão do seu comportamento (*Cross e Schlesinger, 1995; Galang et.al., 2010*).

De uma forma geral, a dinâmica do fósforo no solo está associada a factores ambientais que controlam a actividade dos microrganismos, os quais imobilizam ou libertam os iões ortofosfato, e às propriedades físico-químicas e mineralógicas do solo. Assim sendo, em solos jovens verifica-se a presença de fósforo em minerais primários maioritariamente na forma orgânica (P_o) e fracamente adsorvido a minerais secundários na forma mineral (P_i). Já em solos altamente intemperizados, a predominância é atribuída às formas inorgânicas que se ligam à fracção mineral de uma forma altamente energética (Figura 9) (*Smil, 2000; Busman, 2002; Galang, 2010; Jakmunee and Junsomboon, 2009; Coelho et.al., 2005*).

Conforme o seu grau de estabilidade, os fosfatos no solo podem ser classificados como lábeis ou não-lábeis. Assim sendo, considera-se a fracção lábil como o conjunto de compostos fosfatados capazes de repor o equilíbrio da solução do solo, quando estes são absorvidos por plantas e/ou por microrganismos, sendo que os fosfatos não-lábeis são os restantes grupos que não auxiliam nesta dinâmica. Todo este processo é restrito ao grau de intemperismo do solo em causa, assim como, das restantes propriedades dos solos, entre elas, a mineralogia, textura, teor de matéria orgânica, características físico-químicas, actividade biológica e vegetação predominante (*Cross e Schlesinger, 1995; Galang et.al., 2010*). Portanto, no que toca à dinâmica do fósforo no solo, os processos biogeoquímicos são responsáveis máximos pela transformação dos fosfatos naturais em formas orgânicas e inorgânicas estáveis, e pela sua compartimentação ambiental (*Busman et.al., 2002; Cross e Schlesinger, 1995; Smil, 2000; Coelho et.al., 2005; Rittmann, 2011*) (Figura 5).

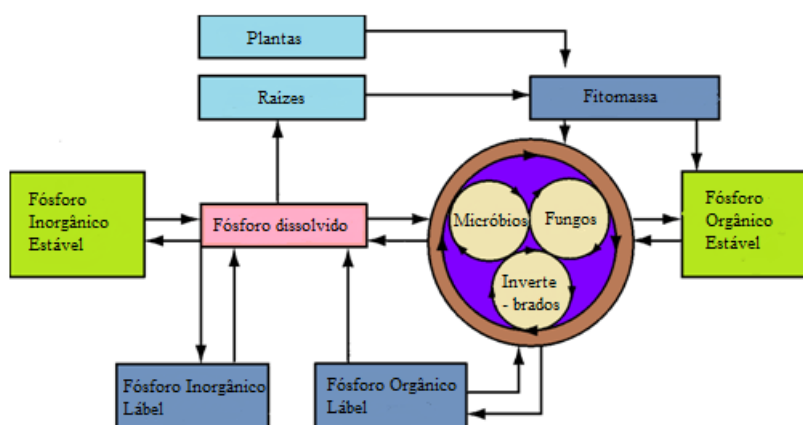


Figura 5: Representação esquemática da dinâmica do fósforo no solo (*adaptado de Smil, 2000*).

As várias formas de fósforo presentes no solo são geralmente classificadas em formas orgânicas ou inorgânicas, dependendo da sua natureza, sendo que a presença de fósforo inorgânico no solo é superior que o fósforo orgânico, exceptuando aquando a presença de um solo predominantemente orgânico. Este facto adverte para uma maior acumulação de fósforo orgânico na camada superficial do que no subsolo devido à acumulação de matéria orgânica na camada superior do perfil do solo (*Jakmunee and Junsomboon, 2009; Rittmann, 2011; Carte rand Foster, 2004*).

Certas propriedades do solo regulam a distribuição do fósforo inorgânico (P_i) no solo, sendo estas, o pH, a natureza e a área de superfície das partículas do solo. Todo o fósforo no solo encontram-se adsorvido nas superfícies de oxihidróxidos de Ferro e Alumínio e noutros minerais argilosos. No entanto, a maioria do P_i surge em fracções argilosas como sais do ácido ortofosfórico. Dependendo do valor de pH o fósforo apresenta solubilidade variável, sendo que, a pH baixo dificilmente se forma complexos solúveis com Ferro e Alumínio, assim como, para valores elevados de pH é difícil formar complexos estáveis com o cálcio, necessitando de pH próximos do neutro para formar compostos solúveis com Cálcio e Magnésio. Assim sendo, podemos subdividir o fósforo inorgânico em compostos fosfatados de Cálcio e Magnésio ($Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, fluorapatite ($X=F$), hidroxiapatite ($X=OH$) ou cloroapatite ($X=Cl$); $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), ou compostos fosfatados de Ferro e Alumínio ($Al(PO_4)(OH)_3 \cdot 5H_2O$; $AlPO_4 \cdot 2H_2O$; $FePO_4 \cdot 2H_2O$) (*Coelho et.al., 2005, Tan and Lagerkvist, 2011; Rittmann, 2011*).

A quantidade de fósforo orgânico (P_o) varia substancialmente de solo para solo, podendo corresponder a quantidades vestigiais em solos áridos e várias centenas de mg/kg em solos florestais. É também possível relacionar a quantidade deste com a quantidade de matéria orgânica presente, tanto no solo em geral como no próprio perfil do solo. A maioria das formas orgânicas de fósforo é ésteres do ácido ortofosfórico, entre eles, mono e diésteres fosfatados, fosfatos de inositol, fosfolípidos, ácidos nucleicos, nucleotídeos e açúcares fosfatados, sendo que os três primeiros são maioritários na constituição do solo (Jakemune and Junsomboon, 2009; Coelho et.al., 2005; Rittmann, 2011; Carter and Foster, 2004).

1.3 ADSORÇÃO

1.3.1 CONCEITOS GERAIS

Podemos definir adsorção como acumulação de uma substância numa interface, podendo esta ser de vários géneros, nomeadamente, gás-sólido, líquido-sólido, líquido-gás. Neste ponto de vista, o processo de adsorção é a concentração e fixação de iões e moléculas num fluído numa superfície sólida, ou, menos frequentemente, líquida, sendo que à substância adsorvida chamamos adsorvato e ao que adsorve designa-mos por adsorvente (Dabrowski, 2001).

Deste modo, quando uma molécula entra em contacto com uma superfície sólida esta pode ressaltar (processo designado por dessorção) ou manter-se fixa à superfície, ou seja, sofre adsorção. Esta molécula adsorvida pode ainda, difundir-se, fixar-se, sofrer uma reacção química ou dissolver-se no interior do sólido (processo denominado de absorção).

Podemos então reorganizar estes processos como:

- Adsorção: processo de união de uma molécula precedente de uma outra fase sobre uma superfície sólida;
- Dessorção: Processo inverso à adsorção, em que uma molécula ou mais se desprendem de uma superfície sólida.

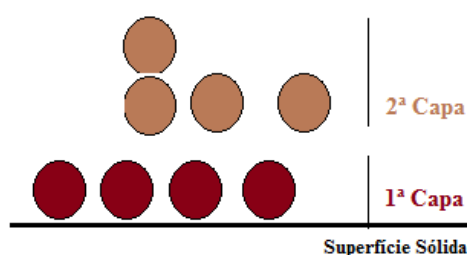
A intensidade das forças de atracção depende da natureza do sólido e do tipo de molécula(s) adsorvida(s), além de variar com outros factores ambientais ou condições experimentais presentes no meio em estudo (*Masel, 1996; Nwoke et.al., 2003*).

1.3.2 TIPOS DE ADSORÇÃO

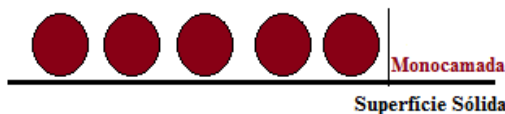
Os diversos tipos de adsorção catalogam-se pelos diferentes tipos de forças de atracção presentes entre o adsorvato e o adsorvente.

Dependendo do tipo de forças de atracção na fixação do adsorvato ao adsorvente, podem considerar-se dois tipos de adsorção: adsorção física (ou fisissorção) e adsorção química (ou quimiossorção). Estes compartimentos limites de adsorção podem ser distinguíveis, contudo é frequente observar compartimentos intermédios.

A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares de atracção entre as moléculas e a superfície sólida são maiores que as forças atractivas entre as moléculas do próprio fluído. Esta interacção ocorre por forças *Van der Waals* e que, apesar de serem interacções de longo alcance, são fracas, não formando ligações químicas, tornando o processo rápido e reversível, caracterizada por uma energia de adsorção relativamente baixa e favorecida a baixas temperaturas. Além disso, como não há formação nem quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada, possibilitando a existência de várias camadas de moléculas adsorvidas (*Masel, 1996; Nwoke et.al., 2003*).



Em relação à quimiossorção, a adsorção é química quando o adsorvato se liga à superfície do adsorvente por ligações químicas (fundamentalmente covalentes), em que o adsorvato sofre uma mudança química, sendo este processo irreversível e instantâneo favorecido a altas temperaturas com formação de apenas uma monocamada de moléculas adsorvidas (*Masel, 1996; Nwoke et.al., 2003*).



Ao nível experimental, existem dois modos de operação dos sistemas de adsorção em fase líquida: o modo descontínuo e o modo contínuo, com uso de colunas de leito fixo.

No modo em descontínuo, o material adsorvente é colocado em contacto com o líquido que contem as moléculas em estudo, submetido a agitação, garantindo assim a homogeneidade da solução e a transferência de massa entre as fases sólida e líquida, sendo que o parâmetro a otimizar é o tempo de contacto que o solo demora a captar a substância do meio. Este modo é conhecido pela sua eficácia, rapidez e baixo custo (*Dabrowski, 2001*).

No que toca à apresentação do modo contínuo, faz-se passar uma solução que contenha os componentes em análise numa coluna (colunas) com o adsorvente fixo, podendo variar o tipo de escoamento (ascendente ou descendente) e, assim que ocorra a saturação do material adsorvente, podendo este ser regenerado ou reutilizado para novos ciclos de adsorção (*Masel, 1996; Nwoke et.al., 2003; Dabrowski, 2001*).

1.3.3 ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

A capacidade de adsorção de um adsorvente sólido depende essencialmente de três factores chave de todo o processo, nomeadamente, da natureza do adsorvente, da natureza do adsorvato e das condições experimentais associadas ao processo (temperatura, pH, agitação, relação adsorvato/adsorvente). Estes factores podem afectar tanto a velocidade com que ocorre o processo de adsorção (cinética) como a quantidade de adsorvato que o adsorvente é capaz de adsorver (capacidade) (*Masel, 1996; Nwoke et.al., 2003; Dabrowski, 2001*).

As características do adsorvente que influenciam a adsorção são a área superficial, distribuição de tamanho de poros, grupos superficiais presentes na superfície, densidade e o conteúdo de cinzas, e em relação à natureza do adsorvato este influência no que toca à

sua polaridade, hidrofobicidade, solubilidade, tamanho das moléculas, pH da solução ou outras impurezas ou espécies competitivas na superfície do adsorvente (Masel, 1996).

Uma vez que no nosso estudo o adsorvato (neste caso o fósforo) se encontra em solução, e o adsorvente é o solo, os principais factores que podem influenciar a capacidade de adsorção são:

- Velocidade de adsorção: incrementa a dispersão de partículas, transferência de massa e diminui a espessura da camada adsorvida.
- Razão solo/solução: quanto melhor a relação solo/solução maior taxa e melhor eficiência de adsorção.
- Temperatura: a temperaturas elevadas a adsorção fica comprometida, particularmente na retardação ou diminuição do processo de adsorção.
- Agitação: A agitação do sistema de adsorção deve ser feita de uma forma contínua e compensada, indo ao encontro de uma maior homogeneidade da solução e dos locais de adsorção.

No solo, o fósforo compõe um ambíguo conjunto de fosfatos que, quando adsorvido, tem a capacidade de formar compostos diferentes com graus de estabilidade distintos. Assim sendo, o fósforo pode estar adsorvido ou complexado com oxi-hidróxidos de Ferro ou Alumínio, com Cálcio ou com a matéria orgânica. (Cross e Schlesinger, 1995; Santos et.al., 2008; Nwoke et.al., 2003; Rittmann, 2011).

A disponibilidade do fósforo é muitas vezes descrita pela labilidade desse nutriente no solo, ou seja, se o fósforo se encontra fracamente adsorvido encontra-se lábil, o oposto diz-nos que se o fósforo que encontra adsorvido a argilas e a oxihidróxidos de Ferro ou Alumínio, e a sua labilidade é regulada pelo grau de interacção (Cross e Schlesinger, 1995; Santos et.al., 2008; Nwoke et.al., 2003).

O pH do solo é um factor crucial na adsorção de fósforo no solo, sabendo que, um incremento no valor de pH leva a um decréscimo da capacidade de adsorção de fósforo no solo. Este factor é explicado pelo aumento de iões OH^- que nos remete para uma diminuição da formação dos complexos de fósforo com Ferro e Alumínio devido à precipitação destes metais nestas condições. Para além disto, a desprotonação deste mesmo

grupo na matéria orgânica vai diminuir a interação entre o fósforo e a superfície do solo (Cross e Schlesinger, 1995; Santos et.al., 2008, Coelho, et.al., 2005).

Em solos ácidos, uma mudança do pH leva a um incremento na produção de ácidos orgânicos que competem com o fósforo pelos locais de adsorção, levando a uma maior libertação de fósforo na forma orgânica, aumentando assim a solubilidade de fósforo no solo. Os ácidos húmicos e fúlvicos, compostos mais estáveis e de longa persistência na fracção orgânica do solo também podem competir pelos locais de adsorção. (Cross e Schlesinger, 1995; Santos et.al., 2008). Resta apenas acrescentar que moléculas orgânicas com maior número de grupos funcionais são, efectivamente, mais competitivas para a adsorção no solo (Cross e Schlesinger, 1995; Coelho et.al., 2005).

A característica do solo, nomeadamente, a textura, pode-nos dar informação relevante para o estudo da adsorção de fósforo. Solos constituídos por partículas de menores dimensões apresentam uma maior área de superfície específica para que ocorra o fenómeno de adsorção. Logo, solos com textura fina, entre eles os argilosos, apresentam uma maior capacidade de adsorção de fósforo. Estes solos são também caracterizados pela abundância de óxidos de Ferro ou Alumínio, metais com elevada capacidade de adsorção de fosfatos (Cross e Schlesinger, 1995; Santos et.al., 2008; Rittmann, 2011).

1.3.4 CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Para compreender correctamente o processo de adsorção é primordial entender dois factores chave: o equilíbrio e a cinética de adsorção (Azizian, 2004).

Os dados termodinâmicos apenas fornecem informação sobre o estado final de um sistema, porém, a cinética lida com alterações ao nível das propriedades químicas ao longo do tempo, dando ênfase às alterações na velocidade das reacções que ocorrem. Assim sendo, a cinética da adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas de adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Como já mencionado, a velocidade vai depender das características dos componentes do processo de adsorção (adsorvato, adsorvente e solução). Vários modelos podem ser usados para analisar a cinética da adsorção de solutos de uma solução, entre eles o modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Tabela 3) (Azizian, 2004; McGehan e Lewis, 2002).

Tabela 3: Tabela representativa dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para análise da adsorção.

	MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM	MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM
Equação	$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$	$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$
Equação Linearizada	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2,303)t$	$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + (1/q_e)t$
Legenda	k_1 = Constante da velocidade de adsorção de pseudo 1ª ordem ($L \cdot min^{-1}$) t = Tempo de adsorção (min) q_e e q_t = quantidades de adsorvato adsorvidas no equilíbrio e no tempo t ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 = Constante da velocidade de adsorção de pseudo 2ª ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$) q_e = Quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$) q_t = Quantidade adsorvida no instante t t = tempo de adsorção (min)
Observações	Este modelo pode não ajustar os resultados ao longo do tempo ou até atingir o equilíbrio.	

1.3.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Existem vários modelos matemáticos desenvolvidos para descrever os resultados experimentais de equilíbrio de adsorção, a uma dada temperatura. Estes modelos chamam-se isotermas de adsorção e representam a quantidade adsorvato adsorvido versus a quantidade de adsorvato em equilíbrio na solução. No caso que nos ocupa, o adsorvente seria o solo e, o fósforo, a adsorvato em equilíbrio com a solução do solo, sendo as isotermas mais utilizadas a equação de Freundlich e a equação de Langmuir (*McGehan e Lewis, 2002; Kuan et.al., 2000; Moazed, 2010; Mead, 1981*).

No que diz respeito à equação de *Freundlich*, este matemático desenvolveu um modelo empírico onde considera as superfícies reais como não uniformes, sendo aplicada com bons resultados na descrição de adsorções iónicas seguindo determinados parâmetros. Esta pode ser enunciada como (*Mead, 1981*):

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Onde,

n = reactividade dos locais energéticos do solo,

K_F = Constante de Freundlich

Alguns autores utilizam a equação de *Freundlich* com a particularidade de diferenciar a quantidade de fósforo adsorvido no solo antes (q_0) e a quantidade de fósforo adsorvido durante o teste de adsorção (q_e) (*McGehan e Lewis, 2002; Moazed, 2010; Mead, 1981*).

$$q_e + q_0 = K_F C_e^{1/n}$$

Em relação à equação de *Langmuir*, o modelo que a precede descreve a adsorção de gases em sólidos, contudo a sua aplicação não é rigorosamente delimitada a este tipo, estando aqui presente para a análise de adsorção de fósforo em solos. Este modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um elevado número de locais de adsorção, sendo que cada um destes pode ser ocupado por uma única molécula (ou ião) adsorvida. Estes locais são todos equivalentes e considera-se que as moléculas (ou iões) adsorvidas não interagem umas com as outras nem passam de uns locais para os outros. A adsorção completa-se (saturação) quando todos estes se encontrarem ocupados, correspondendo assim, a uma monocamada de adsorvato. Então, a equação expressa-se como,

$$q_e = K_L b C / (1 + K_L C_e)$$

Onde,

K_L = Constante de Langmuir

b = capacidade máxima de adsorção de fósforo no solo

A aplicação destas equações permite ajustar os resultados experimentais de adsorção de fósforo em solos, permitindo predizer a quantidade de fósforo que estará adsorvida no solo para uma determinada concentração de fósforo na solução do solo. Por outro lado, no caso da equação de *Langmuir*, esta permite, também, determinar a capacidade de adsorção máxima de fósforo, num determinado solo. Assim sendo, podem ser feitas comparações entre diferentes solos, ou até mesmo um estudo gradual na alteração de um solo após agressão, quer temporal, ambiental, ou até mesmo, humana, como pode ser o caso dos incêndios florestais (*McGehan e Lewis, 2002, Kuan et.al., 2000; Moazed, 2010*).

1.4 EXTRACÇÃO SEQUENCIAL

Para determinar a biodisponibilidade/mobilidade de fósforo em sedimentos do solo vários métodos foram estudados e podem ser utilizados, tais como, bioensaios, troca com resina aniónica, electrodialise, troca isotópica, fraccionamento químico, entre outros. Estes procedimentos são baseados nas diferenças de reactividade das fases sólidas e de diferentes soluções extractoras. *Chang e Jackson (1957)* propuseram o primeiro método de fraccionamento de fósforo em solos utilizando extractores químicos. Este procedimento foi adaptado para a análise de sedimentos por Williams e, desde então tem sido o modelo modificado mais utilizado pela comunidade científica (*Pardo et.al., 1998*).

Outros autores como *Golterman et.al.* propuseram o uso de agentes complexantes (NTA e EDTA) para estudar o fraccionamento químico de fosfato e para evitar a subestimação de algumas fracções, devido aos inúmeros métodos de extracção química desenvolvidos e aplicados. Denote-se que a utilização destes procedimentos acarreta uma problemática em torno da extracção sequencial que reside na falta de selectividade dos extractores. Como resultado, as fracções obtidas são operacionalmente definidas e os dados dependem das condições experimentais. Tal facto significa que nem os resultados podem ser comparados nem os procedimentos validados (*Turner et.al., 2005; Turrion et.al., 2010; Tiyapongpatana et.al., 2004*).

Tendo em conta a falta de comparabilidade e controlo de qualidade, a Comissão Europeia lançou um projecto no âmbito de um programa de normas, medições e ensaios que atingiu dois objectivos: harmonização de um protocolo para o fraccionamento de fósforos em sedimentos e a produção de um material de referência certificado para o teor de fósforo extraível de acordo com o mesmo. Este protocolo tem então como base o método de Williams, e actualmente designa-se por Método de Williams (BCR-684), que consiste na extracção sequencial do conteúdo total e das diferentes fracções de fósforo, estando capacitado para um fraccionamento em cinco fracções entre elas, fósforo total, fósforo inorgânico, fósforo orgânico, fósforo ligado a Ferro e fósforo ligado a Cálcio (Figura 6) (*Turner et.al., 2005; Turrion et.al., 2010; Pardo et.al., 1998*).

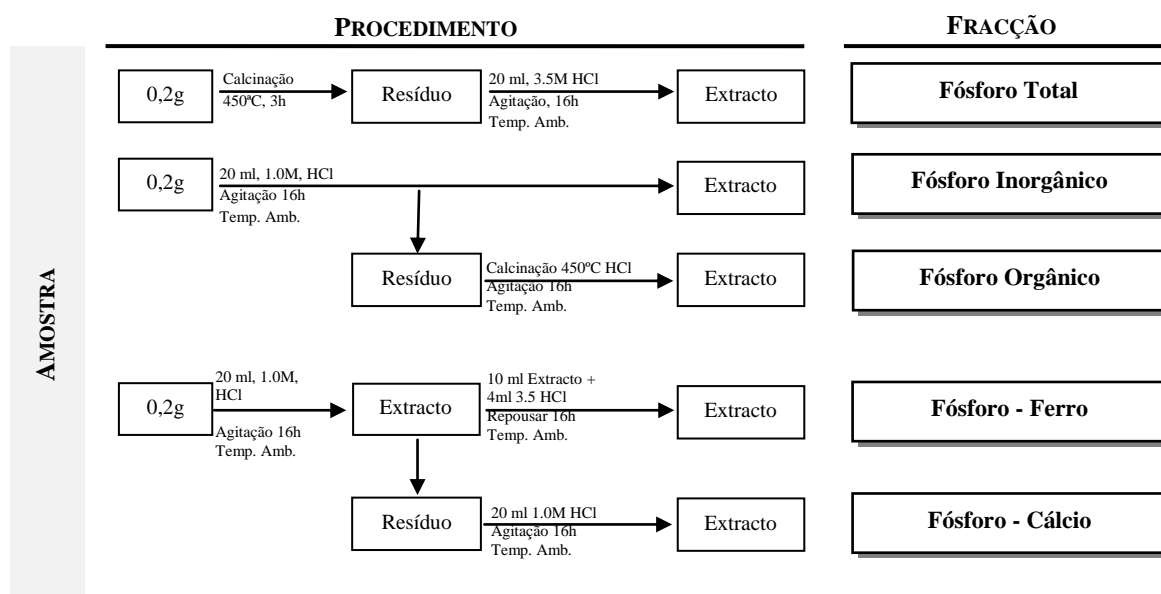


Figura 6: Representação esquemática da extracção sequencial pelo método de Williams (BCR-684)

(adaptado de Pardo, 2004).

1.5 OBJECTIVOS DO TRABALHO

Na literatura actual alguns estudos retratam o efeito dos fogos florestais na disponibilidade do fósforo nos solos, contudo, pouco se sabe do efeito do fogo sobre a capacidade de retenção de fósforo pelo solo e sobre as formas de fósforo presentes no solo.

Sendo os fogos florestais um dos problemas ambientais mais graves em Portugal, e sendo o fósforo um nutriente limitante e essencial para a reflorestação dos solos queimados, este estudo aponta para a análise do impacto dos fogos florestais na capacidade de retenção e disponibilidade de fósforo no solo, numa fracção interna do solo entre os 3-6 cm de profundidade.

Para tal foram estudadas a cinética e o equilíbrio de adsorção de fósforo em solos não queimados (SNQ) e em solos queimados, considerando solos que sofreram um fogo de relativa baixa e/ou alta intensidade (solos queimados de baixa intensidade, SQBI e solos queimados de alta intensidade, (SQAI, respectivamente), a fim de avaliar as diferenças relativas e os seus efeitos.

Para a avaliação da disponibilidade de fósforo, foi utilizado o método de fraccionamento BCR-684, método de Williams, igualmente para os três tipos de solo acima descritos (SNQ, SQBI e SQAI).

De uma forma mais específica, os objectivos deste estudo são:

- Caracterização dos solos SNQ, SQBI e SQAI, analisando os efeitos do fogo.
- Determinação da cinética e equilíbrio de adsorção de fósforo em SNQ, SQBI e SQAI.
- Descrição dos resultados de adsorção utilizando equações e modelos cinéticos e/ou de equilíbrio.
- Determinação do fósforo disponível em SNQ, SQBI e SQAI, através de uma extracção sequencial.
- Averiguação do efeito da intensidade do fogo florestal para a adsorção e disponibilidade do fósforo.

2.MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

2.1.1. LAVAGEM DO MATERIAL DE LABORATÓRIO

De forma a evitar a contaminação das amostras e das soluções preparadas, todo o material de laboratório necessário foi previamente lavado. Numa primeira etapa todo ele foi banhado com água corrente. De seguida foi lavado com água destilada (triplicado), e colocado durante 12 horas numa solução de detergente sem fosfato, Derquim (2,5%). Retirado da solução de detergente, passou-se novamente por água destilada (triplicado) e foi transferido para uma solução de ácido clorídrico (2,0M) durante, aproximadamente, outras 12 horas. Por fim, todo o material voltou a ser lavado com água destilada (triplicado) e secou à temperatura ambiente, armazenando-o por fim, protegido do ar.

2.1.2. EQUIPAMENTOS REQUISITADOS

Uma panóplia de equipamentos foi necessária para a realização deste estudo. Em seguida encontram-se expostos os vários equipamentos, com as referidas marcas e modelos (Tabela 4).

Tabela 4: Tabela com indicação do equipamento utilizado neste estudo, com as respectivas marcas e modelos.

EQUIPAMENTO	MARCA	REFERÊNCIA
Medidor de pH	WTW - Multical [®]	pH538
Condutivímetro	-	-
Balança Analítica	Mettler [®]	AE200
Incubadora Orbital	Ivymen [®]	200D
Vórtex	Vortex Mix [®]	-
Centrifugadora	Sigma [®]	B-Braun 4-10
Agitador	Heidolph [®]	Reax 2
Estufa	-	-
Mufla	-	-
Espectrofotómetro Uv-Vis	Hitachi [®]	U-2000
Câmara frigorífica	-	-
Sistema de água ultra-pura	Milli-Q Plus [®]	185
Micropipetas	Eppendorf [®]	-

2.2 SOLOS

2.2.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

A escolha do local de amostragem, assim como, a recolha da amostra foi realizada em parceria com investigadores do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Portanto, o local de amostragem encontra-se situado na povoação de Colmeal, no limite entre os concelhos de Arganil e Góis, no distrito de Coimbra, região centro e sub-região do Pinhal Interior Norte (Figura 7).

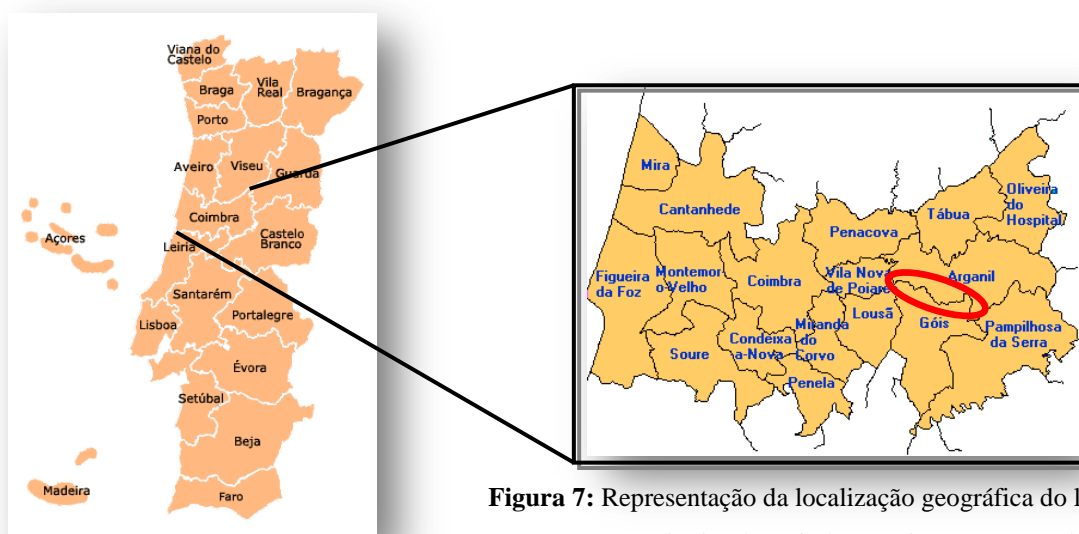


Figura 7: Representação da localização geográfica do local de amostragem, no Distrito de Coimbra, região Centro e sub-região do Pinhal Interior Norte, povoação de Colmeal.

Trata-se duma encosta virada para o Este onde se registou um incêndio no mês de Setembro de 2008; a vegetação da zona é composta, principalmente, por, no caso de arbustos, por Erica (Foto 1) e Medronhos (Foto 2) e por árvores do tipo Pinheiros Bravos (Foto 3) (Figura 8).



Figura 8: Fotos recolhidas no local de amostragem ilustrando a vegetação presente.

O tempo decorrido entre a ocorrência do incêndio e a amostragem foi de duas semanas durante as quais não choveu pelo que a integridade das amostras de solo queimado está assegurada. Posteriormente, em Março de 2010, voltou-se à zona e recolheram-se as amostras de solo não queimado para o presente estudo.

2.2.2 AMOSTRAGEM

Para a realização da amostragem procedeu-se da seguinte forma. Dividiu-se a encosta em 4 zonas verticais, tal e como mostra a Figura 9: uma zona não queimada (a mais afastada do incêndio) e três zonas queimadas, cada uma das quais se subdividiu em duas subzonas, uma de alta intensidade (AI) e outra de baixa intensidade (BI). Esta subdivisão foi feita segundo dois critérios baseados na observação: alcance do fogo no topo das árvores, recolha de agulhas dos pinheiros no chão. Os critérios e zonas de amostragem foram decisão dos investigadores do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, especializados em fogos florestais. É preciso esclarecer que o estado AI ou BI se baseia na comparação das duas subdivisões entre si, e não na comparação entre as três zonas queimadas, pelo que é possível que uma zona LI (que significa que é a de menor intensidade das duas subdivisões) possa ser de maior intensidade que qualquer outras das subdivisões das outras duas zonas.

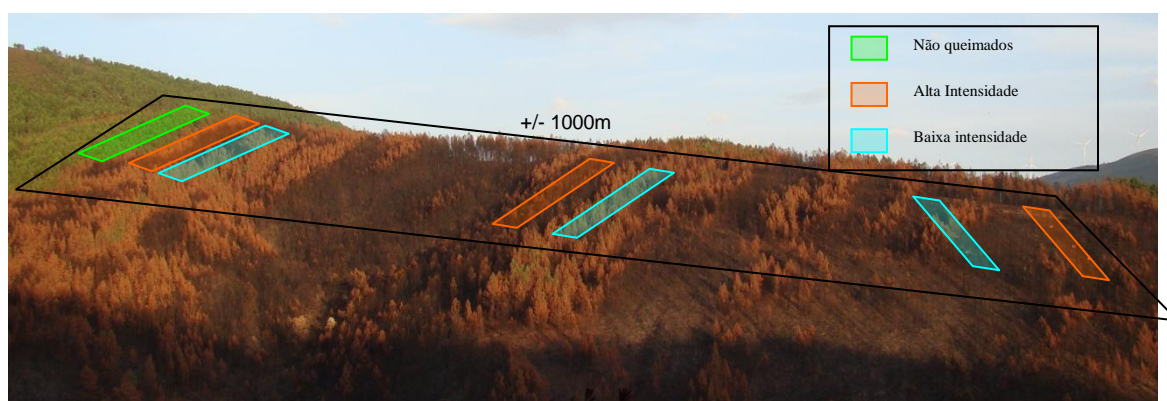


Figura 9: Divisão visual da encosta objecto de amostragem.

Em cada zona, e/ou subzona, foram definidos três locais de amostragem ao longo de transeptos, como mostra a Figura 10. A numeração dos Locais de Amostragem começa no Local de Amostragem 1, na parte superior da Zona Não Queimada (em verde na Figura 9),

e continua de cima para abaixo, de esquerda a direita, acabando com o Local de Amostragem 21, no canto inferior direito. Em cada um dos locais de amostragem foram recolhidas três fracções diferentes: Cores de solo, sementes e amostras de solo (entre elas as que foram utilizadas para o presente estudo). A figura 10 mostra a disposição espacial em cada local de amostragem: quatro quadrados situados nos vértices dum quadrado maior, em cujo centro há um colector para a recolha de sementes. À direita dos quadrados fez-se a amostragem de solos: três pontos (A, B e C) separados entre si 20 cm. A amostragem de solos fez-se a duas profundidades diferentes, 0-3 e 3-6 cm.

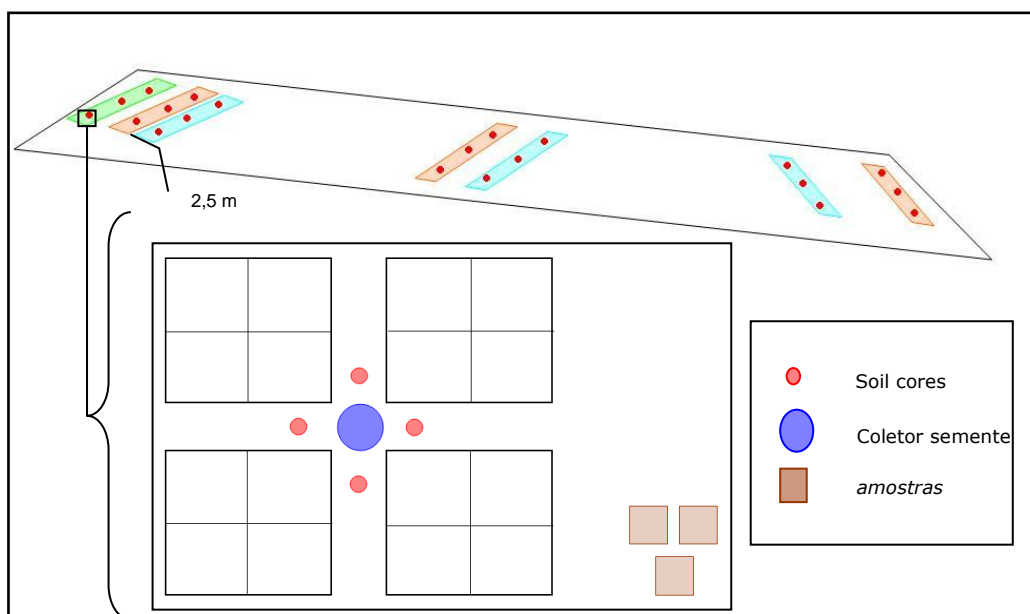


Figura 10: Esquema da disposição da área de estudo indicando a forma de amostragem em cada local.

Assim sendo, obtiveram-se amostras de solo de 21 locais de amostragem:

- 1, 2 e 3: solo Não Queimado
- 4 a 21: solo Queimado de alta ou baixa intensidade (ver Figura 10).

Entre as amostras de solo, foram seleccionadas, para o estudo da capacidade de retenção de fósforo do solo assim como para o estudo das fracções e disponibilidade de fósforo, aquelas dos locais 1, 2 e 3 como Solos Não Queimados (SNQ), as dos locais 16, 17 e 18 (provenientes do quinto transepto dos representados na Figura 10) como Solos Queimados de Baixa Intensidade (SQBI) e as dos locais 19, 20 e 21 (provenientes do

sétimo transepto na Figura 10) como Solos Queimados de Alta Intensidade (SQAI). As amostras de solo da camada superficial (profundidade de 0-3 cm) foram utilizadas para a realização de outros dois trabalhos de dissertação em parceria com o presente trabalho, a fim de, em conjunto, se puder verificar as diferenças em profundidade entre solos queimados e não queimados. Assim, e de maneira a ter três réplicas de campo de cada condição considerada (Não Queimados, Queimados Baixa Intensidade, Queimados Alta Intensidade), para o presente trabalho, utilizaram-se as seguintes amostras de solo da camada sub-superficial (3-6 cm):

- Solos Não Queimados: SNQ1, SNQ2, SNQ3.
- Solos Queimados de Baixa Intensidade: SQBI16, SQBI17 e SQBI18.
- Solos Queimados de Alta Intensidade: SQAI19, SQAI20 e SQAI21.

2.2.3 ARMAZENAMENTO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA O ESTUDO

No local de amostragem, as amostras de cada ponto foram recolhidas para sacos individuais e etiquetadas segundo o tipo de solo (SNQ, SQBI e SQAI), zonas (1,2 ou 3 – SNQ; 16,17 e 18 – SQBI; e 19,20 e 21 – SQAI) e fracção (A, B ou C). Posteriormente as mesmas foram previamente secas ao ar e voltaram a ser armazenadas em sacos à temperatura ambiente e num local seco. No laboratório, as amostras individuais foram peneiradas separadamente com uma peneira de 2 mm. Logo, juntaram-se quantidades equitativas das três fracções (A, B e C) num mesmo saco, homogeneizando a seguir o conteúdo de cada saco, de maneira a obter uma amostra composta de cada local de amostragem.

De referir que esta mistura passa a ser a representação da amostra no global, sendo que, para cada um dos três tipos de solo (SNQ, SQBI, SQAI), três amostras compostas foram consideradas (aquelas cujos códigos foram indicados superiormente). Até à utilização das amostras de solo, estas foram armazenadas à temperatura ambiente, num ambiente seco e resguardadas da luz.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Para a caracterização dos solos, fizeram-se as determinações que se descrevem a seguir. Em todos os casos, estas determinações foram realizadas em triplicado para cada amostra composta de solo.

2.3.1 pH E CONDUTIVIDADE

Preparou-se uma suspensão tomando uma porção representativa de amostra juntando 5 vezes do seu volume em água. Misturou-se vigorosamente durante 5 minutos e deixou-se repousar durante 2 horas. Entretanto o medidor de pH foi calibrado como indicado no manual e, seguidamente, mediu-se o pH das amostras agitando completamente as soluções antes de as colocar no eléctrodo e esperando que o valor estabilizasse (± 1 minuto) (*ISO 1770:1981, ISO 3696:1987, ISO 11464*).

Para a leitura das condutividades preparam-se as mesmas porções representativas da amostra e água que para a leitura de pH e agitou-se vigorosamente durante 30 minutos. Entretanto o condutivímetro foi calibrado de acordo com o manual e, seguidamente, mediu-se a condutividade das amostras agitando completamente as soluções antes de as colocar no eléctrodo e esperando que o valor de condutividade estabilizasse (± 1 minuto) (*ISO 11265:1994*).

2.3.2 DETERMINAÇÃO DA FRACÇÃO “FINA”

Fez-se passar uma massa conhecida de amostra por um peneiro com tamanho de poro 63 μm e no final pesou-se a massa retida na malha. Fazendo a diferença do peso inicial e do peso final determinou-se a % de partículas 63 μm .

2.3.3 HUMIDADE E LOI (“LOSS ON IGNITION”)

Em cadinhos previamente calcinados e de massa conhecida (m_c), pesaram-se cerca de 200 mg de solo (m_p) e levaram-se os mesmos à estufa durante 6 horas a 85°C. Após arrefecidas num excicador, pesaram-se e registaram-se os valores como a massa de solo seco (m_i). Aplicando a fórmula a seguir descrita obtêm-se os valores de humidade.

$$\text{Humidade(\%)} = \frac{(m_p - m_i)}{(m_p - m_c)} \times 100$$

De modo a calcular o LOI tomou-se uma certa quantidade de amostra de solo seco, colocou-se em um cadinho de porcelana de massa conhecida (m_c), pesando a seguir para registar a massa do cadinho contendo a amostra de solo (m_i). Levaram-se os cadinhos com as amostras à mufla, a 500°C durante 6 horas. No final e após arrefecimento das mesmas no excicador, pesaram-se os cadinhos com as cinzas (m_F) de maneira a calcular, por diferença, o valor do LOI:

$$\text{LOI(\%)} = \frac{(m_i - m_F)}{(m_i - m_c)} \times 100$$

2.3.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE FE, AL E MN

Este protocolo foi desempenhado de acordo com o descrito por *Loring and Rantala (1990)*, apresentado para a análise de sedimentos e partículas em suspensão, como métodos de digestão total de sedimentos.

Para este protocolo 100 mg de sedimento seco forma pesadas para bombas de Teflon. A esta massa 1 mL de água-régia (mistura 1:3 HCl:HNO₃) e 6 mL de ácido fluorídrico (HF) foram adicionados e, após o fecho das bombas colocou-se tudo na estufa durante uma hora a 100°C. Foi necessário aguardar pelo seu arrefecimento cerca de uma hora e meia. Por fim transferiu-se o conteúdo digerido para balões de plástico de 100 mL e perfez-se com água milli-Q. As amostras finais foram reservadas em câmara fria e em frascos de plástico. A análise foi realizada no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro indo ao encontro da técnica de ICP, permitiu medir o teor de Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Manganês (Mn) presente na amostra (*Loring and Rantala, 1990*).

2.3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDOS DE FE E MN

A extracção com Hidroxilamina foi realizada segundo o método abordado por *Turner, A. (2000)* na análise de sedimentos estuarinos por contaminação com metais.

Pesou-se cerca de 1g de solo em tubos de centrifuga e, em seguida colocaram-se em agitação durante 16h com uma solução de (NH₃OH)Cl 0,04M, 25% (v/v). Em seguida

centrifugaram-se os mesmos durante 30 minutos a 60 rpm, recolhendo-se no final o sobrenadante para balões volumétricos de 25 mL, perfazendo-se com água milli-Q. As amostras foram reservadas em câmara fria até à análise por AAS. Por este método foi possível determinar as concentrações de Ferro (Fe) e Manganês (Mn), com auxílio à técnica de Espectroscopia de Absorção Atómica (Perkin Elmer Analyst 100).

Para a determinação analítica de Ferro e Manganês presentes nos ensaios foi necessário elaborar rectas de calibração para cada elemento (Turner, 2000).

2.3.5.1 RECTA DE CALIBRAÇÃO DE FERRO

Para a determinação de Ferro sete soluções – padrão foram preparados em balões de 50 mL, com concentrações de Ferro de 10, 20, 40, 50, 60, 70 e 80 mg/L, a partir de uma solução-mãe de Ferro de 1000mg/L. Em seguida procede-mos à leitura dos padrões pela técnica de espectroscopia de Absorção Atómica. Tanto a leitura dos padrões como dos ensaios, no caso do Ferro o queimador foi torcido a 45° a 248,3 nm, pelo que se representa a seguir a recta de calibração importante na determinação analítica de Ferro em solução. (Figura 11).

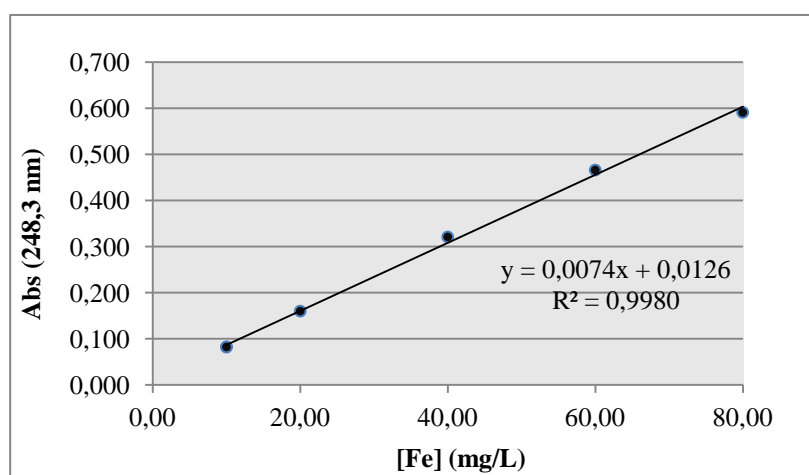


Figura 11: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Ferro.

2.3.5.2 RECTA DE CALIBRAÇÃO DE MANGANÊS

Para a quantificação de manganês foi necessário a preparação de uma solução intermédia a partir de uma solução - mãe de Mn de 1000ppm, preparando para um balão volumétrico de 50 mL uma solução intermédia de 50 ppm, a partir da qual se prepararam os padrões. Uma vez que a gama de valores quantificados de Mn era vasta, decidiu-se realizar duas rectas de calibração, uma para gamas de Mn baixas e outra para uma gama de Mn elevada. Assim sendo, para a gama baixa de Mn foram preparados sete padrões de concentração de Mn de 0,20, 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 e 4,00 mg/L em balões de 50 mL, obtendo-se a respectiva recta de calibração. Denote-se que tanto para a leitura dos padrões como para a leitura dos ensaios o queimador estava recto a 180°, lendo-se então a um comprimento de onda de 297,5 nm (Figura 12).

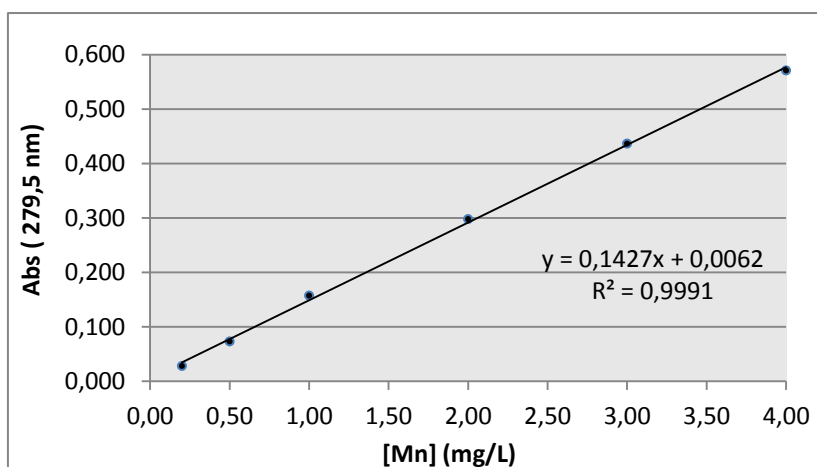


Figura 12: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Manganês para uma gama baixa de valores.

Para a gama alta de valores quantificados de Mn uma segunda recta de calibração foi realizada, em que outros sete padrões de concentrações 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L de Mn foram elaborados em balões volumétricos de 50 mL a partir da mesma solução intermédia de Mn de 50 ppm. Neste caso o queimador manteve-se torcido a 45° e a análise foi realizada a um comprimento de onda de 297,5 nm (Figura 13).

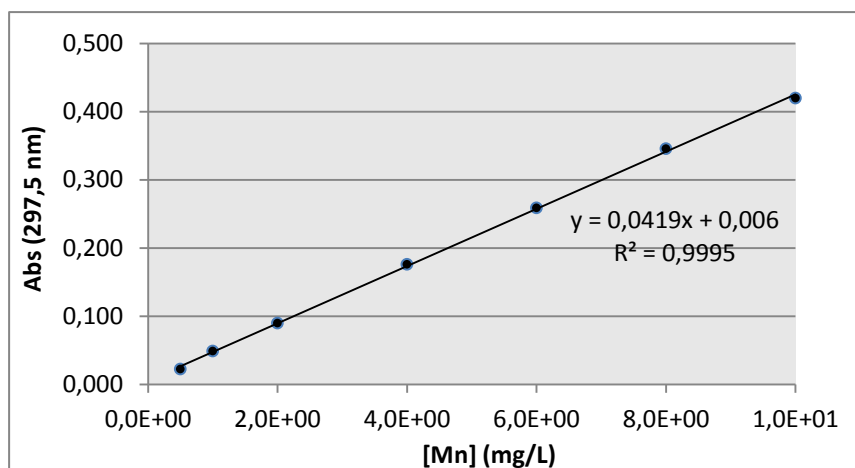


Figura 13: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de Manganês para uma gama alta de valores.

2.3.6 TOC – TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) foi calculada por diferenças dos valores obtidos experimentalmente de teor de Carbono Total (CT) pelo teor de Carbono Inorgânico (CI), com auxílio de um equipamento específico, um analisador de carbono orgânico acoplado com um módulo para as amostras sólidas (*Shimadzu TOC-V CPH Total Organic Carbon Analyzer, acoplado a Shimadzu Solid Sample Module SSM – 5000 A*). Neste caso foi necessário macerar suavemente as amostras de solo para que os grãos de solo se desfizessem sem destruição significativa de nenhum componente da amostra.

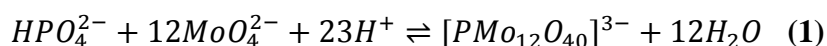
Para a determinação do carbono total (CT), o equipamento deve ser previamente calibrado com uma primeira análise de glicose. Pesa-se num recipiente indicado para o equipamento uma quantidade precisa de solo e coloca-se no forno à temperatura estabilizada de 900°C.

A quantificação do carbono inorgânico necessita de uma calibração do equipamento com análise de carbonato de sódio. Assim que calibrado, pesa-se uma quantidade adequada de solo ao qual um volume adequado de ácido ortofosfórico é adicionado, numa razão de 1:1, A seguir, coloca-se esta mistura no forno à temperatura estabilizada de 200°C.

Denote-se que o software do equipamento nos fornece os resultados obtidos para a percentagem em massa de carbono total e a percentagem em massa de carbono inorgânico presente nas amostras de solos.

2.4 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO

A determinação analítica de fósforo, na forma de ortofosfato (P-PO₄) foi realizada segundo o método “azul de molibdénio” proposto por Murphy e Riley (1962). Este método baseia-se na formação, em baixas condições ácidas, de um complexo corado (azul) entre os ortofosfatos presentes em solução e o molibdato que é adicionado aquando a junção de um certo volume de um reagente complexante (também designado por reagente combinado), constituído por ácido sulfúrico, molibdato de amónio tetrahidratado, tartarato de antimónio e potássio, e ácido ascórbico. A adição desta solução acidificada de molibdato leva à formação de um heteropolianião (equação 1).



A estrutura deste heteropolianião, denominada estrutura de Keggin, apresenta um grupo tetraédrico PO₄ dentro de um invólucro formado por unidades octaédricas MoO₆, ligadas entre si pelos átomos de oxigénio dos vértices. O ião fosfomolibdato produz, por redução, uma espécie de valência mista, de coloração azul de intensidade proporcional à sua concentração. Uma vez que a concentração do ião fosfomolibdato produzido é proporcional à concentração de P-PO₄ previamente em solução, a medição da intensidade da cor azul pode ser utilizada para determinar a concentração de P-PO₄ (Murphy e Riley, 1962).

2.4.1 PREPARAÇÃO DO REAGENTE COMPLEXANTE

Para a preparação do reagente combinado (RC) foram previamente preparadas as seguintes soluções:

- Solução de H₂SO₄ (5N): Diluiu-se 70 mL de ácido sulfúrico concentrado para 500 mL com água destilada.

- Solução de tartarato de antimônio e potássio: Dissolveram-se 1,3715 g de tartarato de antimônio e potássio em água destilada e diluiu-se para um balão volumétrico de 500 mL.
- Solução de molibdato de amônio: Dissolveram-se 20 g de molibdato de amônio em água destilada e diluiu-se para um balão volumétrico de 500 mL.
- Solução de ácido ascórbico (0,1M): Dissolveram-se 1,76 g de ácido ascórbico em água destilada e diluiu-se para um balão volumétrico de 100 mL.

Para preparar 100 mL de reagente combinado juntaram-se 50 mL de H_2SO_4 5N, 5 mL de tartarato de antimônio e potássio, 3 mL de molibdato de amônio e 30 mL de ácido ascórbico por esta ordem e agitando depois de adicionar cada um dos reagentes.

2.4.2 RECTA DE CALIBRAÇÃO

Prepararam-se as seguintes soluções:

- Solução stock de P (0,15 mg/L): Dissolveram-se 0,0549 g de KH_2PO_4 em água destilada e diluiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL.
- Solução padrão de P (0,0015 mg/L): Diluiu-se 1 mL da solução padrão de P para um balão volumétrico de 100 mL.

A partir da solução padrão de P (0,0015 mg/L) prepararam-se os seguintes padrões em balões volumétricos de 20 mL e 50 mL de um certo volume (V_{total}):

Tabela 5: Preparação das soluções padrão de fósforo e respectivos valores de absorvência obtidos a 880 nm.

<i>Padrão</i>	<i>Volume da solução mãe (mL)</i>	<i>V_{total} (mL)</i>	<i>Conc (PO_4) (mg/L)</i>	<i>Conc(P) ($\mu\text{g/L}$)</i>	<i>Abs (880nm)</i>
1	1	50	0,030	9,783	0,008
2	3	50	0,090	29,349	0,026
3	2	20	0,151	49,383	0,042
4	4	20	0,303	98,767	0,084
5	8	20	0,606	197,534	0,174
6	12	20	0,909	296,300	0,248
7	16	20	1,211	395,067	0,325

Após preparação dos padrões de fósforo, adicionou-se a cada uma quantidade de reagente combinado para que se forme um complexo corado, sendo que para 10 mL de solução padrão 1,6 mL de reagente combinado eram adicionados, homogeneizando de seguida com o auxílio de um vórtex. Ao fim de 20 a 30 minutos procedemos à leitura das absorvências dos padrões a 880 nm, num espectrofotómetro de Uv-Vis. Como solução de referência usou-se um “branco” preparado com água destilada e RC, na razão de 1:6.

Os valores de absorvência e as concentrações dos respectivos padrões são importantes na construção da recta de calibração. Assim sendo, a recta de calibração para a análise de Fósforo encontra-se exposta a seguir (Figura 14).

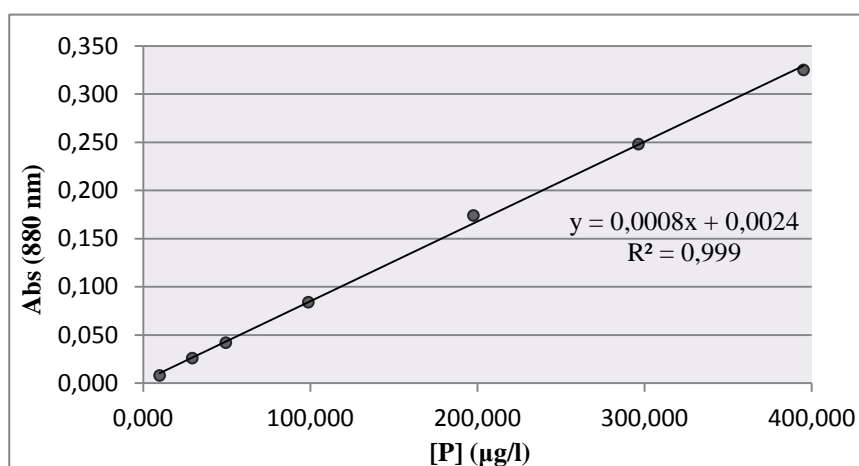


Figura 14: Representação gráfica da recta de calibração para a quantificação de fósforo.

2.5 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

De uma forma geral, o procedimento experimental consistiu em contactar, a baixa agitação e a temperatura controlada, um volume (V) de solução de CaCl_2 (0,01 M) com uma determinada concentração inicial (C_i) de fósforo com uma massa de solo conhecida (m). Em cada caso, a agitação foi mantida num certo período de tempo, após o qual foi medida a concentração residual de fósforo em solução (C_f). Este procedimento assume que ocorre ligação do fósforo ao solo por adsorção (não é possível a distinção entre a adsorção física ou química nem o tipo de ligações presentes) e que a diminuição da concentração de fósforo deve-se à adsorção deste por parte do solo.

Primeiramente realizou-se um teste preliminar, com o objectivo de seleccionar as razões solo/solução de fósforo mais adequadas para o estudo de adsorção subsequente. Isto

porque é conveniente utilizar uma razão para a qual a C_t seja significativamente inferior à C_i mas para a qual seja possível determinar uma diminuição da C_t ao longo do tempo. Além disso, a C_t deve ser sempre o suficientemente elevado para ser possível uma medição com precisão. Para este trabalho foram estudadas 3 razões solo/solução diferentes, colocando a agitar as experiências correspondentes, por triplicado, e durante vários tempos ≤ 48 h. Logo a seguir, foram medidas em cada caso as C_t . As razões estudadas foram:

- Razão 1/5: 1 g de solo e 5 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/L}$);
- Razão 1/10: 1 g de solo e 10 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/L}$);
- Razão 1/20: 1 g de solo e 20 ml de solução aquosa de P (200 $\mu\text{g/L}$);

Este teste preliminar permitiu escolher a razão 1/20 como a mais adequada para o estudo, dado que, para as outras duas razões, a diminuição da C_t ao longo do tempo foi menos evidente. Após este teste preliminar, foi então realizado ensaio para o estudo cinético de adsorção do fósforo nos solos, de maneira a determinar o tempo de equilíbrio (t_e), momento a partir do qual a concentração de fósforo em solução se mantém constante. A seguir, e conhecido o t_e , realizou-se o estudo do equilíbrio, tendo em vista a determinação da capacidade de adsorção de fósforo de cada tipo de solo assim como as isotermas de adsorção correspondentes.

Existem duas opções para estudar a adsorção numa fase sólida (neste caso solo) duma substância (neste caso P) em solução:

(a) Método em paralelo: preparam-se um conjunto de ensaios (com as suas réplicas) com tempos de agitação que vão ser considerados para o estudo cinético. Para cada tempo considerado, após agitação, são retirados do agitador os ensaios correspondentes (e as respectivas réplicas) e medida a concentração residual da substância em solução.

(b) Método em série: prepara-se um único ensaio (com as suas réplicas) para o estudo cinético. Para cada tempo de agitação considerado, é retirada uma alíquota de cada ensaio (e das respectivas réplicas) e medida a concentração da substância nessa alíquota. Estes ensaios mantêm-se a baixa agitação até ao final do estudo cinético.

O método a realizar deverá ser decidido em função da disposição de material de laboratório e do tempo preciso, contudo deve-se ter em conta que o método em paralelo é mais tedioso, mas o tratamento dos resultados é mais simples. Por outro lado, as réplicas dos ensaios no método em paralelo são independentes, razões que nos remeteram para a escolha do método em paralelo para a realização deste trabalho. Em todo caso, o procedimento experimental para o estudo da adsorção de P nos solos considerados neste trabalho foi baseado no descrito pela *Official Journal of the European Communities (2001)*, descrito a seguir.

2.5.1 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

Neste estudo foram preparados ensaios em triplicado para cada tempo de agitação e, em simultâneo e nas mesmas condições, realizaram-se ensaios de controlo, ou seja, foram sujeitas às mesmas condições soluções de fósforo com concentração igual à C_i dos ensaios mas sem presença de solo, sendo possível comprovar a existência de perdas de fósforo que não sejam devido à adsorção no solo; ensaios brancos também foram realizados em triplicado, ou seja, foram agitadas soluções sem fósforo mas com a massa de solo usada nos ensaios, a fim de verificar se ocorre dessorção de fósforo por parte dos próprios solos.

Considera-se como o instante inicial (t_0) ao momento ao qual a agitação foi iniciada, e foram considerados tempos de agitação crescentes sendo o mais prolongado de 72 h. A concentração inicial de fósforo foi analisada e, para cada tempo (t) determinou-se a concentração de fósforo para os ensaios, os controlos e os brancos correspondentes. A determinação da concentração de fósforo nos controlos permitiu verificar a ausência de perdas de fósforo e estabelecer com rigor a concentração inicial (C_i). No que diz respeito aos ensaios dos brancos, a determinação da concentração de fósforo permitiu verificar a existência de dessorção de fósforo nos solos em estudo (Cd_t).

Para cada tempo t considerado, e para cada quantidade de fósforo adsorvido determinou-se o seguinte balanço de massa:

$$q_t = \frac{(C_i + Cd_t - C_t)}{m} \times V \quad (I)$$

Em que,

C_i = Concentração inicial de fósforo em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) e verificada no controle correspondente no tempo t .

Cd_t = Concentração de fósforo no branco ($\mu\text{g L}^{-1}$) no tempo t .

C_t = Concentração de fósforo no ensaio ($\mu\text{g L}^{-1}$) no tempo t .

V = Volume de solução (L)

m = Massa de solo (g)

q_t = Quantidade de fósforo adsorvido no solo ($\mu\text{g g}^{-1}$) após um tempo de agitação t .

A realização do estudo cinético permitiu determinar o tempo de equilíbrio (t_e), momento a partir do qual a concentração de fósforo em solução não varia.

2.5.1.1 PREPARAÇÃO DOS ENSAIOS

Para cada amostra de solo, pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01M. Seguidamente, as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante pelo menos 12 horas. Posteriormente, adicionaram-se 2 mL de solução de fósforo (2 mg/L) em cada frasco e as amostras de solo junto com a solução de fósforo (0,2 mg/L) foram colocadas a agitar durante 1, 7, 24 e 48 horas, a uma temperatura controlada de 20°C.

2.5.1.2 PREPARAÇÃO DOS BRANCOS

Para cada solo foram realizados brancos de forma a ser possível verificar a ocorrência de dessorção de fósforo originalmente ligado aos solos. Os brancos foram preparados em triplicado para cada solo e os mesmos tempos de agitação foram considerados. Assim, para cada réplica, pesou-se 1 g do solo correspondente para um frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 20 mL de CaCl_2 0,01M e os brancos foram colocados a agitar, a 150 rpm, durante o tempo correspondente e a uma temperatura constante controlada de 20°C.

2.5.1.3 PREPARAÇÃO DOS CONTROLOS

De maneira a verificar alguma diminuição da concentração de fósforo em solução que não devida à adsorção nos solos, ensaios de controlo foram realizados. Prepararam-se então controlos em triplicado para cada tempo de agitação considerado. Para isso, em cada caso, adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M, num frasco de vidro. Seguidamente, adicionou-se 2 mL de solução padrão (2 mg/L) de fósforo e as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante o tempo correspondente e à temperatura constante controlada de 20°C.

2.5.1.4 FILTRAÇÃO

Após o tempo de agitação correspondente, os ensaios, os brancos e os controlos desse tempo foram retiradas do incubador/agitador. De cada frasco, um determinado volume de sobrenadante foi retirado ($\pm 10\text{mL}$) com auxílio de uma seringa e filtrado com filtros de celulose de poros de 25 mm para, de seguida procedermos à determinação analítica de fósforo.

2.5.1.5 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO

A determinação da concentração de fósforo foi realizada, segundo o método de Murphy e Riley, tal como descrito no ponto 2.4. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de Uv-Vis para um comprimento de onda de 880 nm, Hitachi® U2000.

2.5.2 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

Uma vez definido o tempo necessário para atingir o equilíbrio (t_e) foi efectuada a determinação das isotermas de adsorção correspondentes. Para isso, ensaios usando diferentes concentrações iniciais de fósforo ($C_i = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128$ e 256 mg/L) foram preparadas em triplicado e colocadas em agitação durante o tempo de equilíbrio (t_e). De

igual forma, e também em triplicado, foram preparados os brancos e os controles correspondentes.

Assim, após agitação durante o tempo de equilíbrio, pode ser determinado o balanço de massa correspondente:

$$q_e = \frac{(C_i + Cd_e - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

Em que,

Cd_e = Concentração de fósforo no branco ($\mu\text{g L}^{-1}$) no equilíbrio.

C_e = Concentração de fósforo em solução ($\mu\text{g L}^{-1}$) no equilíbrio.

q_e = Quantidade de fósforo adsorvido ($\mu\text{g g}^{-1}$) no equilíbrio.

A percentagem de adsorção no equilíbrio ($At_e (\%)$) é determinada pela expressão:

$$At_e (\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

O coeficiente de distribuição k_d (g/L) é a razão entre a quantidade de fósforo na fase sólida do solo e a quantidade de fósforo em solução uma vez que o equilíbrio já foi atingido.

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4)$$

Por outro lado, o coeficiente de adsorção normalizado pelo carbono orgânico k_{COT} (g/L), relaciona o k_d com o conteúdo em carbono orgânico do solo:

$$k_{COT} = \frac{k_d}{COT} \quad (5)$$

2.5.2.1 PREPARAÇÃO DOS ENSAIOS

Pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01M. Seguidamente, as amostras foram colocadas a agitar, a 150 rpm, durante pelo menos 12 horas. Posteriormente, adicionou-se 2 mL de solução de fósforo da concentração indicada indo ao encontro das diferentes C_i desejadas ($C_i = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128$ e 256

mg/L) e, seguidamente, colocam-se os ensaios a agitar durante o tempo de equilíbrio previamente determinado no estudo cinético (48 horas) e à temperatura constante (20°C). Repetiu-se o procedimento para as restantes concentrações.

2.5.2.2 PREPARAÇÃO DOS BRANCOS

Para cada solo e C_i considerados foram preparados brancos em triplicado. Em cada caso, pesou-se 1 g de solo para um frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 20 mL de CaCl_2 0,01M e os brancos foram colocados a agitar durante um tempo t_e , a 150 rpm, e a temperatura controlada (20°C).

2.5.2.3 PREPARAÇÃO DOS CONTROLOS

Foram preparados controlos em triplicado para cada C_i considerada. Para isso, em cada caso, adicionaram-se 18 mL de CaCl_2 0,01 M, num frasco de vidro. Seguidamente, adicionaram-se 2 mL de solução de fósforo da concentração indicada para alcançar as diferentes C_i desejadas ($C_i = 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128$ e 256 mg/L) e foram colocados a agitar durante um tempo t_e , a 150 rpm, e à temperatura constante controlada (20 °C).

2.5.2.4 FILTRAÇÃO

Após o tempo de agitação correspondente, os ensaios, os brancos e os controlos desse tempo foram retiradas do incubador/agitador. De cada frasco, um determinado volume de sobrenadante foi retirado (± 10 mL) com auxílio de uma seringa e filtrado com filtros de celulose de poros de 25 mm para, de seguida procedermos à determinação analítica de fósforo.

2.5.2.5 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO

A determinação da concentração de fósforo foi realizada, segundo o método de Murphy e Riley, tal como descrito no ponto 2.4. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de Uv-Vis para um comprimento de onda de 880 nm, Hitachi® U2000.

2.6 MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS

2.6.1 MODELOS CINÉTICOS

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista cinético em relação à adsorção de fósforo, os ajustes dos resultados experimentais de q_t vs. t para os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram determinados.

2.6.1.1 MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren para a adsorção em sistemas sólido/líquido com base na capacidade de adsorção de sólido é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Onde,

k_1 - constante cinética de primeira-ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

Reorganizando a equação (6):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \times dt \quad (7)$$

Integrando a equação (7) e após integração, aplicando as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t = q_t$, obtém-se:

$$\int_0^{q_t} \frac{1}{(q_e - q_t)} dq_t = \int_0^t k_1 dt \quad (8)$$

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 \times t \quad (9)$$

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 \times t \quad (10)$$

A equação (10) pode ser linearizada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t \quad (11)$$

Um bom ajuste linear do $\ln (q_e - q_t)$ versus t indica que o modelo de pseudo-primeira ordem descreve satisfatoriamente o processo.

2.6.1.2 MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudo-segunda ordem é também baseado na capacidade de adsorção do material adsorvente, q_e , e é descrito pela equação a seguir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Onde,

k_2 - constante cinética de segunda ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

Separando as variáveis da equação (12)

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad (13)$$

Para as condições de limite, $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ a $q_t= q_e$, a forma integrada da equação anterior é:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (14)$$

Rearranjando:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}} \quad (15)$$

Linearizando obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (16)$$

Um bom ajuste linear de t/q_t versus t indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é aplicável e, a partir do declive e da ordenada na origem pode determinar-se k_2 e q_e .

2.6.2 MODELOS DE ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A partir do estudo do equilíbrio foi possível determinar q_e para as várias concentrações iniciais (C_i) consideradas. Para cada solo, a representação q_e versus C_e correspondentes permite definir a isoterma de adsorção de fósforo. As isotermas de adsorção descrevem a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de adsorvato (neste caso o fósforo) adsorvido no adsorvente (q_e), e a quantidade de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e). Assim, a determinação das isotermas de adsorção reflecte a capacidade dum material adsorvente para remover o adsorvato em questão.

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista do equilíbrio de adsorção de fósforo, foram determinados os ajustes dos resultados experimentais de q_e vs. C_e aos modelos das isotermas de Freundlich e de Langmuir.

2.6.2.1 MODELO DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich é definida pela equação:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (17)$$

Estabelecendo logaritmos a ambos os lados da igualdade, temos a linearização da equação acima:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

Onde K_f [$(\mu\text{g L}^{1/n})/(\text{g } \mu\text{g}^{1/n})$] é a constante de Freundlich e n (adimensional) uma constante relacionada com a intensidade do processo de adsorção.

Representando graficamente $\log q_e$ versus $\log C_e$ o declive é $1/n$ e a ordenada na origem é $\log K_f$, de maneira que a serem calculados facilmente os valores de K_f e n .

2.6.2.2 MODELO DE LANGMUIR

O modelo de Langmuir é expressado pela equação a seguir:

$$q_e = \frac{Q \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (19)$$

Onde, Q ($\mu\text{g g}^{-1}$) é a capacidade máxima de Langmuir do solo e K_L ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$) é a constante de Langmuir. Ambas podem ser estimadas de forma simples através da linearização da equação de Langmuir, tal e como se mostra a seguir:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_L \times Q} \times \frac{1}{C_e} \quad (20)$$

Através da representação de $1/q_e$ versus $1/C_e$, o declive da recta é $\frac{1}{K_L \times Q}$ e a ordenada na origem, $\frac{1}{Q}$.

2.7 EXTRACÇÃO SEQUENCIAL

Para a realização desta extracção foi utilizado o Método de *Williams (BCR-684)* para a extracção do fósforo orgânico e fósforo inorgânico. De forma a complementar este método realizou-se ainda um dos passos do Método de *Golterman*, que consiste na extracção, com água destilada, do fósforo lábil. Em cada uma das extracções, e para cada ensaio, três réplicas se realizaram, assim como prepararam-se e analisaram-se duas soluções cuja preparação seguiu todos os procedimentos da preparação das amostras de solo, no entanto, não continham solo – ensaios brancos.

Todos os ensaios foram preparados em tubos de polietileno de 50 mL que posteriormente foram colocados em agitação constante durante 16h, após as quais se separou a fase sólida do líquido sobrenadante, após uma centrifugação a 2000 rpm, durante 15 min.

2.7.1 MÉTODO DE WILLIAMS

O método de Williams é um protocolo estabelecido em 1996, pela Comissão Europeia, para o fraccionamento de fósforo. Trata-se de um método amplamente utilizado por ser um método simples e prático, com bons resultados analíticos (BCR, 2001) e de processos independentes para a determinação das fracções de fósforo total, fósforo orgânico e inorgânico e ainda de fósforo ligado a Ferro e Alumínio e fósforo ligado ao Cálcio. O nosso caso de estudo focou-se essencialmente na extracção e determinação de fósforo orgânico e inorgânico.

2.7.1.1 EXTRACÇÕES DE FÓSFORO INORGÂNICO E ORGÂNICO

Pesaram-se 200 mg de solo seco para um tubo de polietileno de 50 mL e adicionaram-se 20 mL de HCl 1,0M e, de seguida, colocaram-se os ensaios em agitação constante durante 16h à temperatura ambiente. Após o término da agitação todos os ensaios foram centrifugados a 2000 rpm durante 15 minutos. Esta primeira centrifugação permitiu-nos recolher, para novos tubos o sobrenadante para a determinação da fracção de fósforo inorgânico. A componente sólida passa em seguida por um processo de lavagem procedendo a uma centrifugação idêntica com 12 mL de água destilada (processo duplicado). Seguidamente, transfere-se todo o sólido para um cadinho de porcelana e levam-se os ensaios à estufa a 80°C até à secagem dos solos. Estes são posteriormente calcinados numa mufla a 450°C durante 3h. O calcinado é novamente transferido para tubos de polietileno aos quais se adiciona uma nova quantidade de HCl 1,0M (20 mL), voltando a agitar constantemente durante outras 16h.

De forma a recolher as fracções de fósforo orgânico centrifugou-se estes últimos tubos a 2000 rpm durante 15 minutos e recolheu-se o sobrenadante.

2.7.1.2 NEUTRALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

Previamente à determinação analítica de fósforo (orgânico, inorgânico e lábil) foi necessário neutralizar todos os extractos para valores pH compreendidos entre 6,5 <pH <7,5. Esta neutralização implicou a adição de soluções aquosas de NaOH e HCl de diferentes concentrações, até estabilizar o pH num valor satisfatório.

2.7.1.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO

A determinação da concentração de fósforo foi realizada, segundo o método de Murphy e Riley, tal como descrito no ponto 2.4. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de Uv-Vis para um comprimento de onda de 880 nm, Hitachi® U200.

2.7.2 MÉTODO DE GOLTERMAN

Este método não foi o adoptado para realizar o fraccionamento do fósforo nos solos em estudo, contudo, um dos seus passos foi aplicado para a determinação da fracção lábil, uma vez que esta não é contemplada no método de Williams.

2.7.2.1 EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO DE FÓSFORO LÁBIL

Pesaram-se 200 mg de solo seco, num tubo de polietileno e adicionam-se 20 mL de água destilada. De seguida, todos os ensaios foram colocados em agitação constante durante 16h à temperatura ambiente. Segue-se então a centrifugação dos ensaios a 2000 rpm durante 15 minutos. No final o sobrenadante é recolhido para novos tubos de polietileno e descarta-se a fracção sólida. Este extracto contém a fracção de fósforo lábil presente nos solos em estudo.

2.7.2.2 NEUTRALIZAÇÃO DOS ENSAIOS

Previamente à determinação analítica de fósforo (orgânico, inorgânico e lábil) foi necessário neutralizar todos os extractos para valores pH compreendidos entre 6,5 < pH < 7,5. Esta neutralização implicou a adição de soluções aquosas de NaOH e HCl de diferentes concentrações, até estabilizar o pH num valor satisfatório.

2.7.2.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE FÓSFORO

A determinação da concentração de fósforo foi realizada, segundo o método de Murphy e Riley, tal como descrito no ponto 2.4. O equipamento utilizado foi um espectrofotómetro de Uv-Vis para um comprimento de onda de 880 nm, Hitachi® U2000.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Neste capítulo encontram-se explícitos os resultados obtidos para a caracterização dos solos e a sua discussão, nomeadamente dos solos não queimados (SNQ1, SNQ2, SNQ3), solos queimados de baixa intensidade (SQBI16, SQBI17, SQBI18) e dos solos queimados de alta intensidade (SQAI19, SQAI20, SQAI21).

Para cada tipo de solo, as três réplicas de campo foram analisadas por triplicado nas mesmas condições experimentais e em simultâneo, de acordo com os protocolos descritos no capítulo Materiais e Métodos.

Para a caracterização dos solos foram determinados os seguintes parâmetros: pH e Condutividade (Figura 15), Humidade e LOI (Figura 16), Fracção Fina (Figura 17), Teor total de Fe, Al e Mn (Figura 18) Teor de óxidos de Fe e Mn (Figura 19), e, por fim, TOC – Teor Orgânico de Carbono Total (Figura 20).

3.1.1 pH E CONDUTIVIDADE

Vários estudos referem que um fogo florestal perturba significativamente os valores de pH e Condutividade dos solos.

Shaoqing et.al. (2010) estudou o efeito do distúrbio do fogo nas propriedades físico-químicas e na vegetação em solos florestais e, verificou que o pH é substancialmente acrescido pelo fogo enquanto a condutividade reflecte um incremento nos solos queimados, numa camada de solo dos 0-10 cm.

Turrión et.al. (2010) apresenta um estudo similar, com a caracterização de fósforo em solos florestais afectados por incêndios, e segundo este, o pH aumenta ligeiramente na camada superficial do solo, contudo a influência deste parâmetro na camada sub-superficial é irrisória.

Indo ao encontro dos resultados presentes na literatura, na Figura 15 encontram-se registados os gráficos representativos do estudo do pH e condutividade para os SNQ, SQBI e SQAI. Os gráficos da esquerda são representativos das três réplicas estudadas para cada tipo de solo, e os gráficos da direita demonstram, sucintamente, as diferenças registadas entre os três tipos de solos.

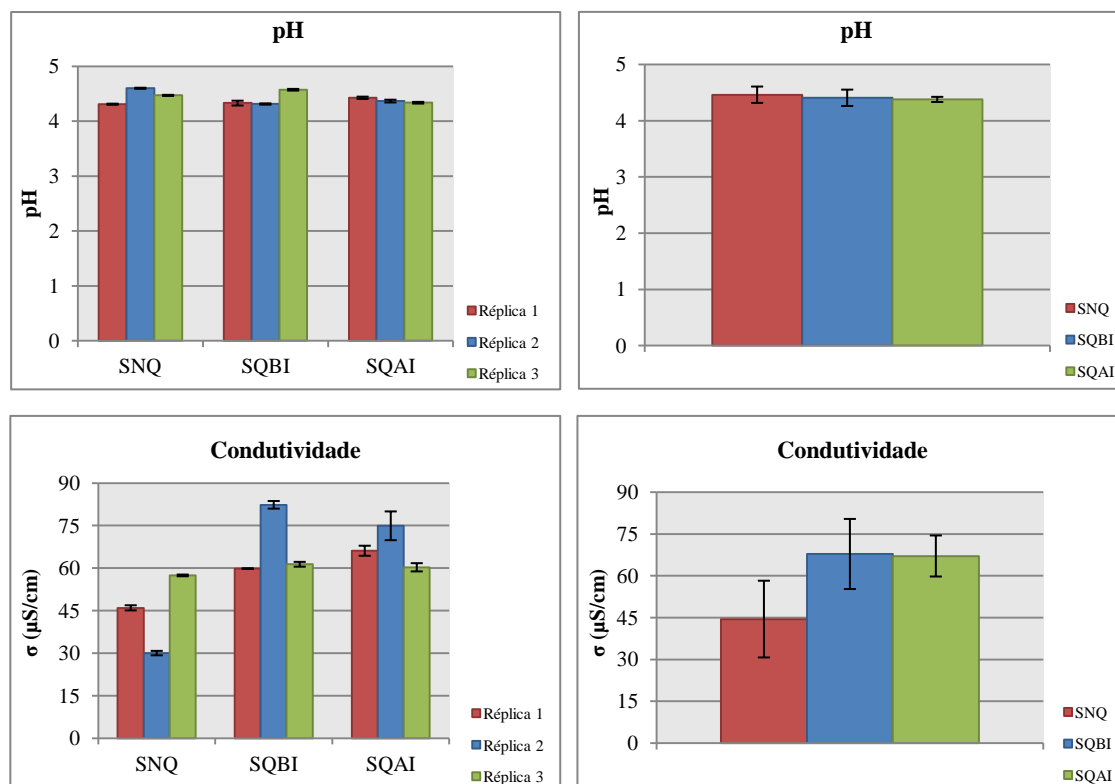


Figura 15: Gráficos representativos dos valores médios e desvios padrão de pH e Condutividade para os SNQ, SQBI e SQAI.

Em relação aos valores de pH, tal como verificou *Turrión et.al. (2010)*, não se denotam variações significativas do pH entre os diferentes tipos de solos, nem entre as réplicas do mesmo solo. Estes resultados comprovam que os pH das camadas sub-superficiais não alteram significativamente com a intensidade do fogo florestal, tendo-se registados valores de pH compreendidos entre 4,0 e 5,0.

No que toca à análise dos valores de condutividade estes apresentam-se relativamente superiores nos solos queimados (SQBI e SQAI) que nos SNQ.

Denote-se que as réplicas dos Solos Queimados apresentam uma maior semelhança que as dos Solos Não Queimados, o que também foi observado por *Shaoqing et.al. (2010)*. A queima leva-nos para a formação de uma camada de cinza resultando numa descarboxilação dos óxidos de metais e da libertação de minerais de argila que incrementam a quantidade de iões solúveis em solução, levando ao aumento da condutividade, contudo o efeito da camada de cinza não se verifica para os valores de pH, neste tipo de camada do solo (3-6 cm).

3.1.2 HUMIDADE E LOI

A análise do teor de humidade e o método LOI são dois métodos importantes relacionados com o teor de matéria orgânica, medindo a perda de peso após a queima proveniente da oxidação de carbono orgânico a CO_2 . Nestes factores deve-se acautelar a temperatura usada para a determinação de “*Loss On Ignition*”, visto que uma temperatura insuficiente ou um tempo de ignição curto podem levar a uma insuficiente conversão da matéria orgânica a CO_2 , ou então uma temperatura excessiva ou um tempo de ignição prolongado que podem promover compostos inorgânicos como carbonatos ou sulfatos em CO_2 ou SO_2 , induzindo um erro nos dados experimentais. Destaque-se que a humidade estudada trata-se de uma humidade higroscópica e capilar dos solos que revê a capacidade do solo em adsorver a água da atmosfera, na forma de vapor, e manter em equilíbrio com o ambiente, utilizada como um factor de correcção para os dados analíticos.

De forma a evitar os factos um plano de temperatura foi cumprido de acordo o protocolo apresentado anteriormente, e os resultados encontram-se descritos na Figura 16. Os gráficos da esquerda são representativos das três réplicas estudadas para cada tipo de solo, e os gráficos da direita demonstram, sucintamente, as diferenças registadas entre os três tipos de solos.

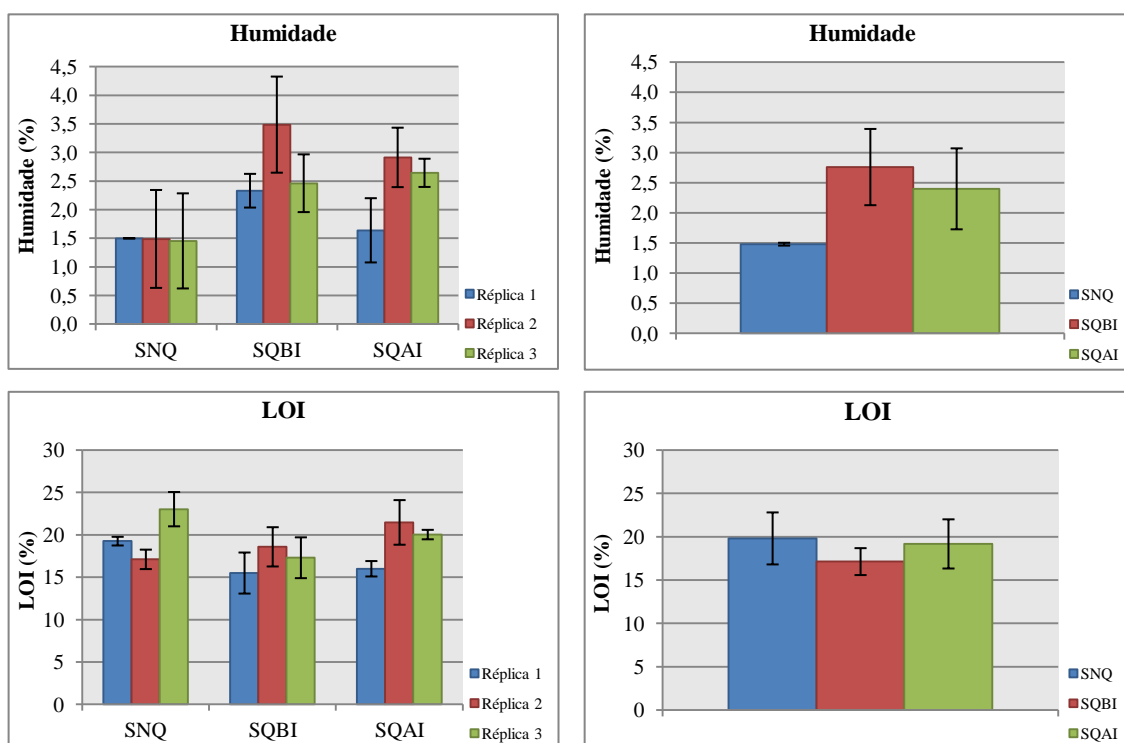


Figura 16: Gráficos representativos dos valores médios e desvios padrão do teor de Humidade e do LOI.

Relativamente ao teor de Humidade, é possível verificar uma maior humidade nos Solos Queimados (SQBI e SQAI) do que nos SNQ. Contudo os valores das réplicas encontram-se mais uniformes para estes últimos solos que para os restantes. Estes resultados foram também eles observados por *Shaoqing et al. (2010)* que explica o facto pelo aumento da quantidade de cinzas e de partículas finas que “bloqueiam” a vaporização de água acumulando-se nos poros do solo, dificultando a troca de água entre o solo e os restantes compartimentos ambientais. O aumento de partículas de menor diâmetro leva-nos a uma maior capacidade de retenção de água que se revela num incremento do teor de humidade nos SQ em relação aos SNQ.

Pelo contrário, a análise do LOI revela-nos uma ligeira superioridade para os solos não queimados em relação aos restantes. Estes resultados levam-nos a acreditar que os solos, apesar de serem de uma camada sub-superficial, ainda apresentam uma percentagem de LOI significativa que poderá ser confirmada com uma maior quantidade de matéria orgânica. Resultados semelhantes foram identificados num estudo idêntico realizado no mesmo grupo de trabalho com a camada superficial do solo (0-3 cm).

3.1.3 FRACÇÃO “FINA” $<63\ \mu\text{M}$

Na Figura 17 encontram-se ilustrados os resultados para a determinação da fracção fina dos SNQ, SQBI e SQAI, sendo que o gráfico da esquerda representa as análises realizadas às réplicas de cada solo, e o gráfico da direita representam os resultados com os valores médios e desvios padrão dos SNQ, SQBI e SQAI.

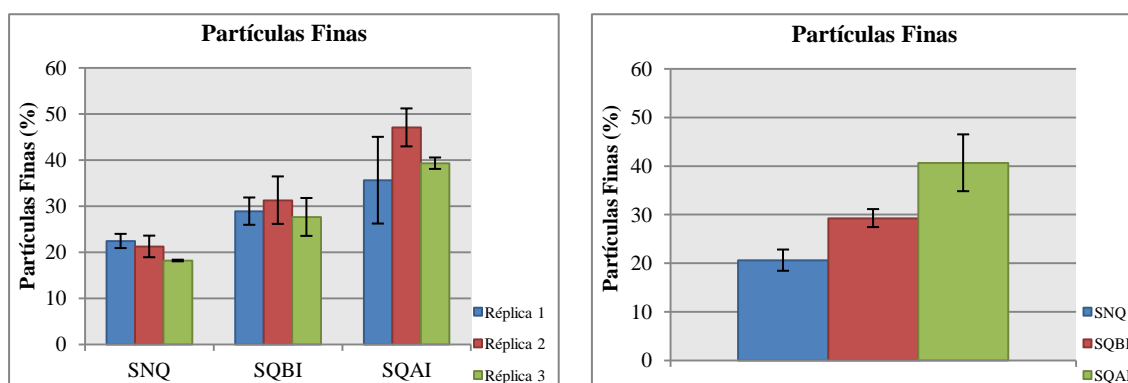


Figura 17: Gráficos representativos da percentagem de partículas $<63\ \mu\text{m}$, para SNQ, SQBI e SQAI.

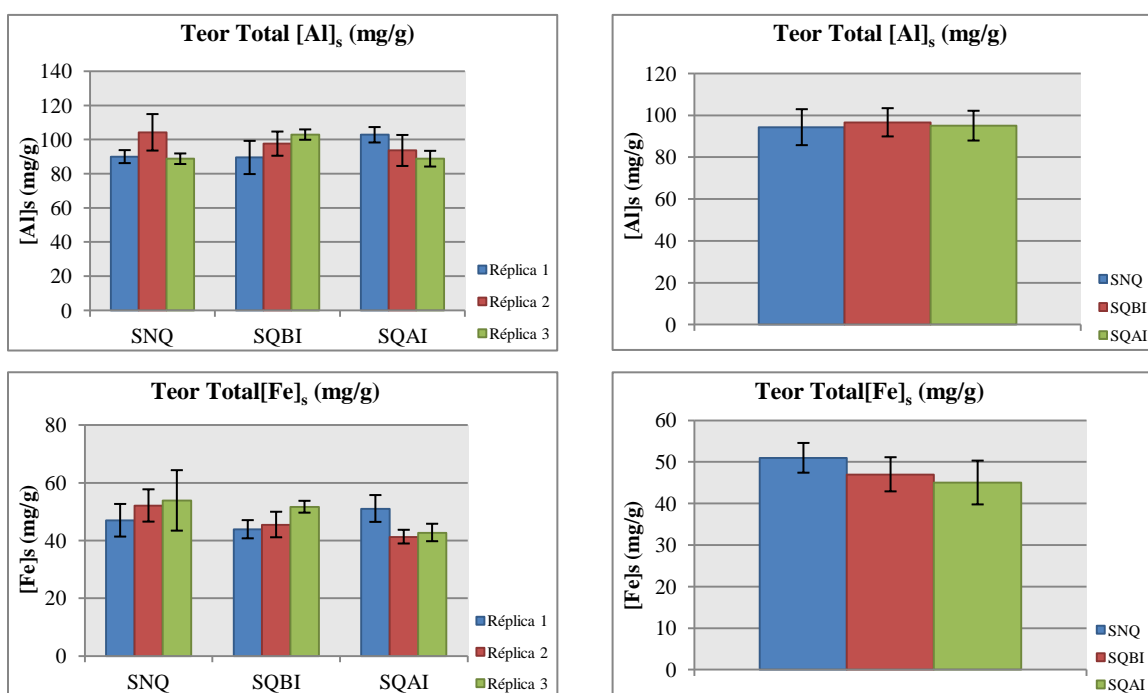
A percentagem de partículas finas é maior nos solos queimados do que nos não queimados e aumenta com o aumento da intensidade do incêndio florestal. Tal facto é provado pela incineração da matéria orgânica que promove o aumento de partículas finas nos solos. Este resultado é evidente em ambos os gráficos, sendo que o factor intensidade do fogo florestal favorece o aumento da percentagem de partículas finas na camada sub-superficial do solo, sendo que os SNQ apresentam um teor de partículas finas de em média de 20%, os SQBI de cerca de 30% e os SQAI uma esmagadora quantidade de cerca de 40 % de partículas finas.

Estes resultados vão de acordo com os resultados obtidos para o teor de humidade sendo também estes superiores nos solos queimados, onde uma maior quantidade de partículas finas nos remete a uma maior capacidade de retenção de água dos solos.

3.1.4 TEOR TOTAL DE FE E AL E MN

Para o nosso caso de estudo, esta análise permitiu-nos determinar a concentração de Fe, Mn e Al presentes no solo e qual o efeito que a intensidade do fogo cede sobre a sua disponibilidade no solo.

Os gráficos da esquerda representam as análises realizadas às réplicas de cada solo, e os gráficos da direita representam os resultados com os valores médios e desvios padrão dos SNQ, SQBI e SQAI (Figura 18).



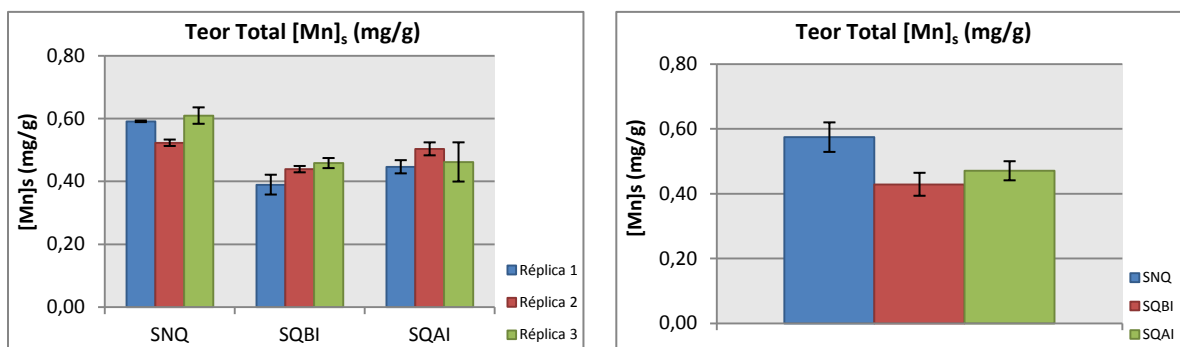


Figura 18: Representação gráfica dos valores de $[Al]_s$ (mg/g), $[Fe]_s$ (mg/g) e $[Mn]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.

Nos resultados obtidos nesta análise verifica-se que as concentrações de Fe e Mn decrescem com a intensidade dos fogos florestais, contudo, no que toca à análise do Al, apesar das diferentes não serem muito expressivas este acresce com o aumento da intensidade do fogo florestal.

Assim sendo, é possível verificar um decréscimo no teor total de Fe e Mn com o efeito do fogo florestal, contudo nada de relevante se pode concluir acerca do efeito da intensidade do fogo florestal. Em relação ao teor total de Al, não se verificam diferenças significativas, apenas um ligeiro acréscimo, sendo que o teor ronda valores cerca de 90 mg/g para o Al. Para o teor de Ferro obtiveram-se concentrações de cerca de 50 mg/g para SNQ e cerca de 40 mg/g para os SQ. Quanto ao Mn o teor é de 0,6 mg/g para SNQ e entre 0,4 e 0,5 para SQ.

3.1.5 TEOR DE ÓXIDOS DE Fe E Mn

A extracção com Hidroxilamina permite-nos quantificar os óxidos de Fe e Mn nos solos em estudo: SNQ, SQBI e SQAI. Na Figura 19 dispõem-se os gráficos representativos da quantidade de óxidos de Fe e de Mn nos solos, sendo que à esquerda encontram-se representadas as três réplicas estudadas para cada tipo de solo, e à direita encontram-se discriminadas as diferenças registadas entre os três tipos de solos.

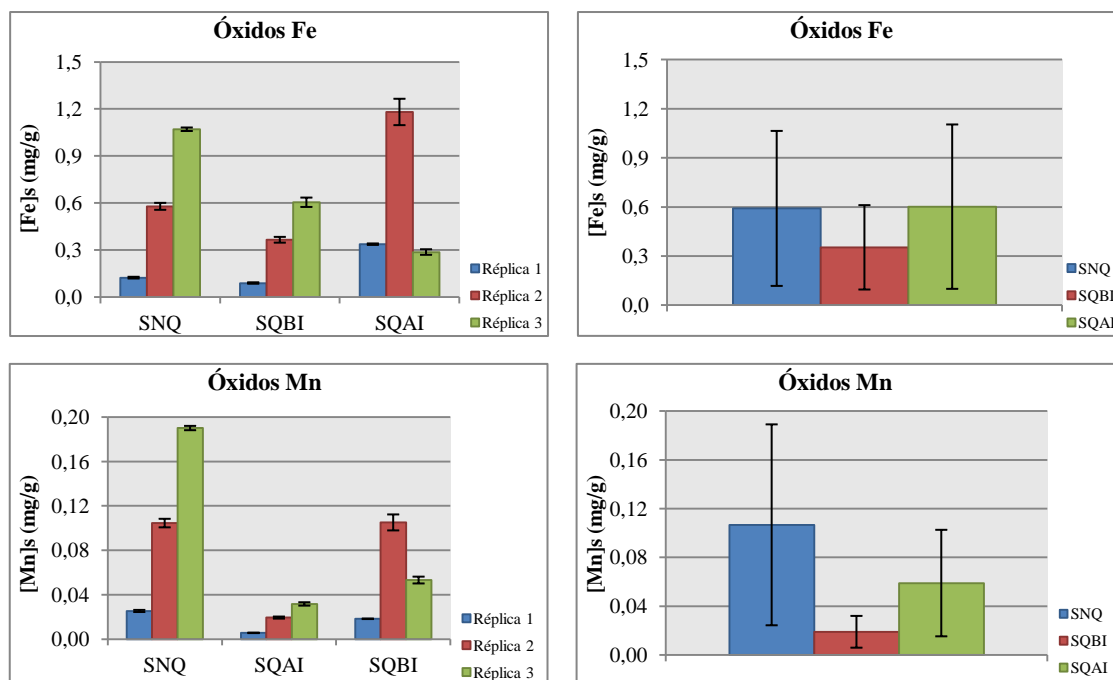


Figura 19: Representação gráfica dos valores de $[Fe_{ox}]_s$ (mg/g) e $[Mn_{ox}]_s$ (mg/g), para SNQ, SQBI e SQAI.

Segundo os gráficos acima apresentados, a $[Mn_{ox}]_s$ (mg/g) é superior nos SNQ, sendo que, e para o Mn as concentrações são de aproximadamente 10 mg/g de solo para SNQ e 6 mg/g para Solos Queimados.

Para a concentração de Fe_{ox} os resultados obtidos apresentam valores semelhantes para ambos os solos, pelo que confrontando os resultados obtidos para as réplicas de campo, estes indicam que apenas uma réplica dos SBAI sobressai, pelo que, existe uma maior uniformidade de resultados obtidos para os SNQ que se apresentam ligeiramente superiores aos SQBI e SQAI. As concentrações relativas de Fe estão compreendidas entre 3 e 6 mg/g de solo.

No que toca ao efeito do fogo em micronutrientes, *Marafa and Chau (1999)* indicam que a concentração de compostos como o Fe, Mn ou o Zn incrementa aquando um incêndio florestal, contudo, na literatura esta discussão não se encontra clarificada, sendo que existem resultados contraditórios

Com relação ao factor intensidade do fogo florestal, parece existir um incremento dos óxidos de Fe e Mn entre os SQBI e SQAI. *Shaoqing et.al. (2010)* também verificou tal incremento e explica o sucedido com o facto da queima da biomassa pelo fogo florestal ser

superior em fogos de alta intensidade, aumentando a quantidade de micronutrientes disponíveis no solo.

3.1.6 TOC – TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL

Um último parâmetro foi medido para a caracterização do solo: teor de carbono orgânico total. Abaixo encontram-se os gráficos representativos desta análise, sendo que, os gráficos da esquerda representam as análises realizadas às réplicas de cada solo, e os gráficos da direita representam os resultados com os valores médios e desvios padrão dos SNQ, SQBI e SQAI (Figura 20).

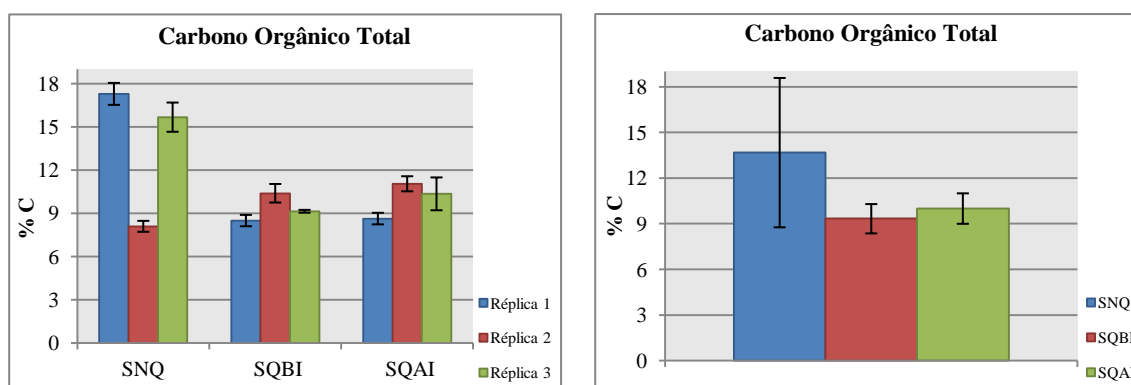


Figura 20: Representação gráfica dos valores de teor de carbono orgânico total para SNQ, SQBI e SQAI.

A quantidade de carbono inorgânico presente nos solos em estudo não é expressiva pelo que se considerou o total de conteúdo carbónico como sendo carbono orgânico. Assim sendo, é fácil observar que, a excepção do transecto 2, a quantidade de Carbono Orgânico Total é notavelmente superior em SNQ do que em SQBI e SQAI. Aquando um fogo florestal, elevadas quantidades de matéria orgânica sofrem combustão pelo que faz sentido o TOC ser superior no SNQ. O LOI (Figura 16) também foi superior nos solos SNQ do que nos solos queimados, se bem o LOI, que representa a matéria volátil que se perde durante a ignição, não mostrou diferenças tão evidentes como o TOC.

Estes resultados vão de encontro aos publicados na literatura, visto que *Turrion et al. (2010)* indicaram que o carbono orgânico total, apesar de diminuir significativamente com a profundidade, é superior em solos não queimados do que em solos queimados. *Shaoqing et. al. (2010)* também destacaram o facto de os solos não queimados apresentarem um valor superior de carbono orgânico.

3.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

Neste capítulo encontram-se explícitos os resultados obtidos para o estudo da adsorção de fósforo nos solos e a sua discussão, nomeadamente dos solos não queimados (SNQ), solos queimados de baixa intensidade (SQBI) e dos solos queimados de alta intensidade (SQAI).

Para cada tipo de solo, três réplicas de campo foram consideradas, realizando os ensaios por triplicado para cada uma delas, de acordo com os protocolos descritos no Capítulo Materiais e Métodos.

Para esta análise dois tipos de estudo foram elaborados: o estudo cinético e o estudo do equilíbrio da adsorção. Tanto o estudo cinético como o estudo do equilíbrio da adsorção de fósforo foram realizados por triplicado, nas mesmas condições e em simultâneo para todas as amostras de solos.

Primeiramente foram calculados os desvios das réplicas para cada respectiva amostra (1,2,3 para SNQ, 16,17,18 para SQBI e 19,20,21 para SQAI). Indo ao encontro de uma majoração do erro as médias e os desvios foram calculados para cada tipo de solo: SNQ, SQBI e SQAI, representados nas figuras a seguir representadas

3.2.1 ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

Para comparar os diferentes tipos de solos sob o ponto de vista cinético em relação à adsorção de fósforo, os resultados experimentais aparecem representados na Figura 21. Nesta figura são representados os valores da quantidade de P adsorvido (q_t) em cada solo, calculado através do balanço de massa representado na equação (1), ao longo do tempo de contacto (t) com a solução de fósforo.

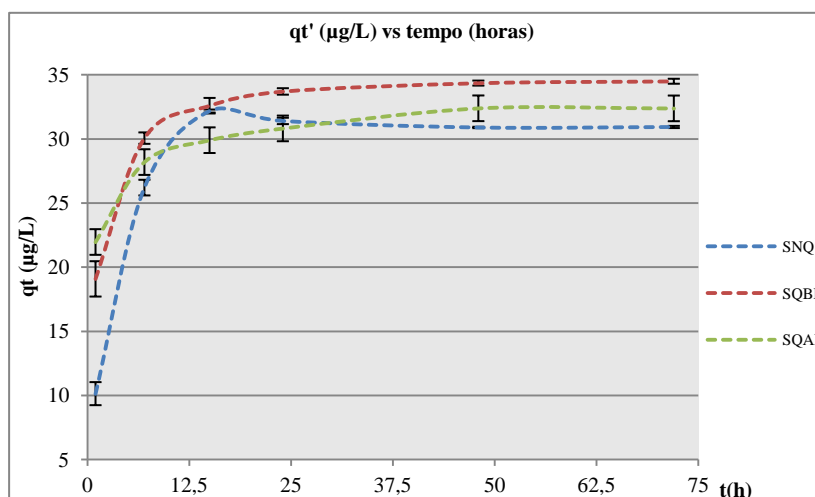


Figura 21: Representação gráfica de qt' (µg/L) vs tempo (horas) para SNQ, SQBI e SQAI ($T = 294 \pm 1K$).

De acordo com a figura acima, para todos os solos, o processo de adsorção de P é mais rápido nos tempos iniciais, evoluindo tendencialmente para uma cinética mais lenta indo ao encontro de um patamar de equilíbrio.

Jalali and Ranjbar (2010) apresentam conclusões idênticas para o efeito cinético de solos queimados e não queimados, e explicam que a rápida reacção inicial reflecte a adsorção nas superfícies, enquanto que o subsequente decréscimo da concentração fósforo, mais lento, ao longo do tempo, pode dever-se à difusão do fósforo no interior dos poros sólidos.

Com as curvas cinéticas representadas na Figura 21 é possível afirmar que a velocidade de adsorção de P é similar para os três solos em estudo, se bem que parece que o declive é, portanto, a velocidade de adsorção de P no solo SNQ é ligeiramente maior. Por outro lado, o estudo cinético permite determinar o tempo de equilíbrio (t_e), a partir do qual a concentração de fósforo em solução apenas varia, sendo que, para os solos em estudo podemos assumir que o t_e ronda tempos de 48 horas.

3.2.2 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DE FÓSFORO NO SOLO

Para este estudo, os solos foram contactados, baixa agitação, com uma solução de fósforo durante um tempo igual ao tempo de equilíbrio determinado no estudo cinético, ou seja, durante 48 h.

A partir do estudo do equilíbrio foi possível determinar a concentração de P adsorvido nos solos no equilíbrio (q_e) para várias concentrações iniciais (C_i) consideradas.

Para cada solo, a representação q_e versus a concentração de P residual em solução no equilíbrio (C_e) permite definir a isoterma de adsorção de fósforo. As isotermas de adsorção descrevem a relação, a uma dada temperatura, entre a quantidade de adsorvato (neste caso o fósforo) adsorvido no adsorvente (q_e), e a quantidade de adsorvato em equilíbrio na solução (C_e).

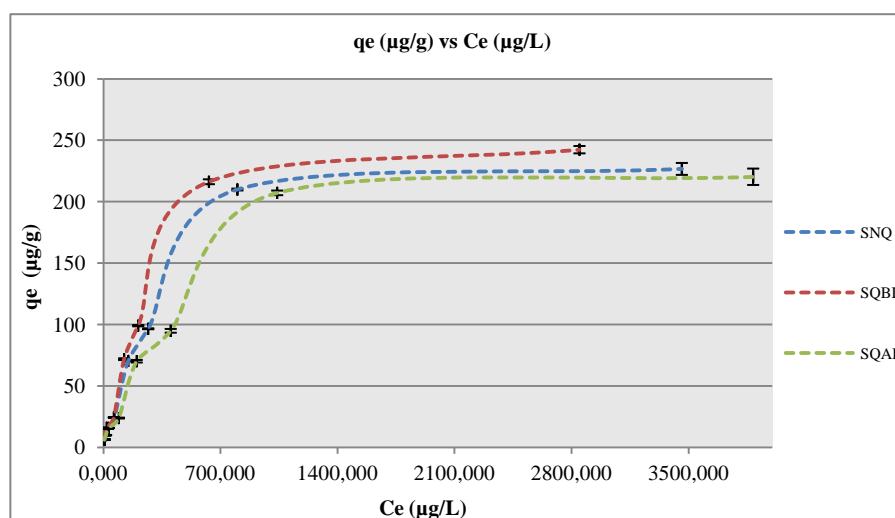


Figura 22: Representação gráfica de q_e (µg/g) vs C_e (µg/L) para SNQ, SQBI e SQAI ($T = 294 \pm 1$ K).

Como se pode observar na Figura 22, a capacidade de adsorção de P nos solos SQBI é ligeiramente superior àquela nos SNQ e nos SQAI. No entanto, este mesmo factor é ligeiramente superior em SNQ do que em SQAI, pelo que as diferenças representadas não são significantes. Para obtermos uma melhor clarificação dos resultados é necessário verificar os ajustes das isotermas de Freundlich e Langmuir (Tabela 7).

Ketterings et al. (2002) estudaram o efeito das diferentes intensidades de um fogo florestal na disponibilidade de fósforo no solo. Segundo os autores, a quantidade de fósforo adsorvido aumenta nos solos queimados e, é maior quanto maior a temperatura do fogo, se bem que estes autores só realizaram o estudo da adsorção de P para os solos da camada superficial (0-5 cm). Contudo, *Romanyà et al. (1994)* verificou que, após um intenso fogo florestal a capacidade de adsorção de fósforo aumentava, contudo o seu efeito diminuía

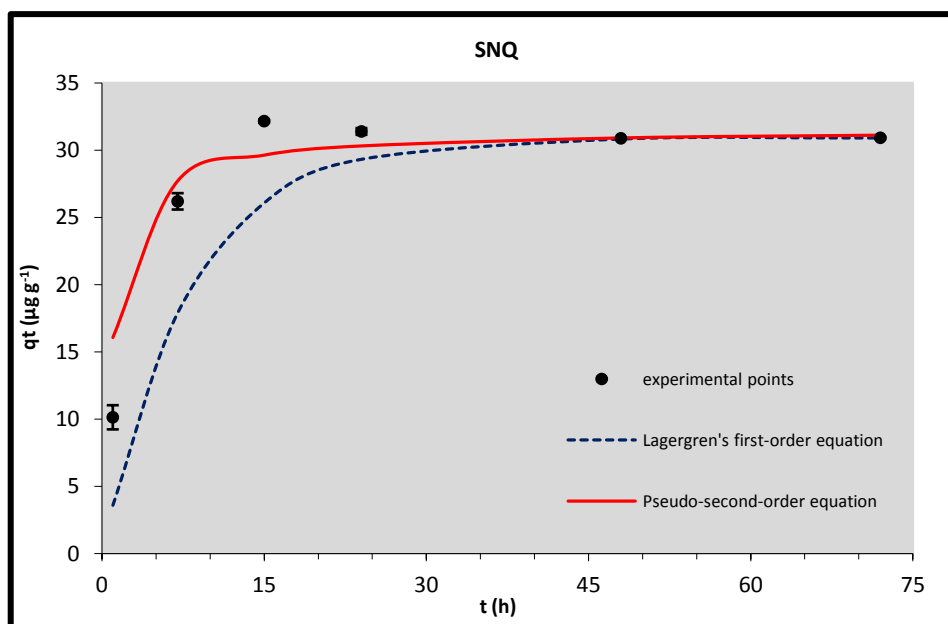
com a profundidade do solo, não se verificando alterações significativas na capacidade de adsorção de fósforo, em nenhuma das profundidades a seguir à superfície do solo.

3.2.3 APLICAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

3.2.3.1 AJUSTES DOS MODELOS CINÉTICOS

Com o objectivo de se determinar os parâmetros cinéticos que permitam uma comparação objectiva da cinética de adsorção de fósforo nos solos em estudo, utilizaram-se as equações cinéticas de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem de forma a descrever os resultados experimentais.

Na figura 23 encontram-se representados os ajustes dos resultados experimentais de q_t vs. t às equações de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, para SNQ, SQBI e SQAI.



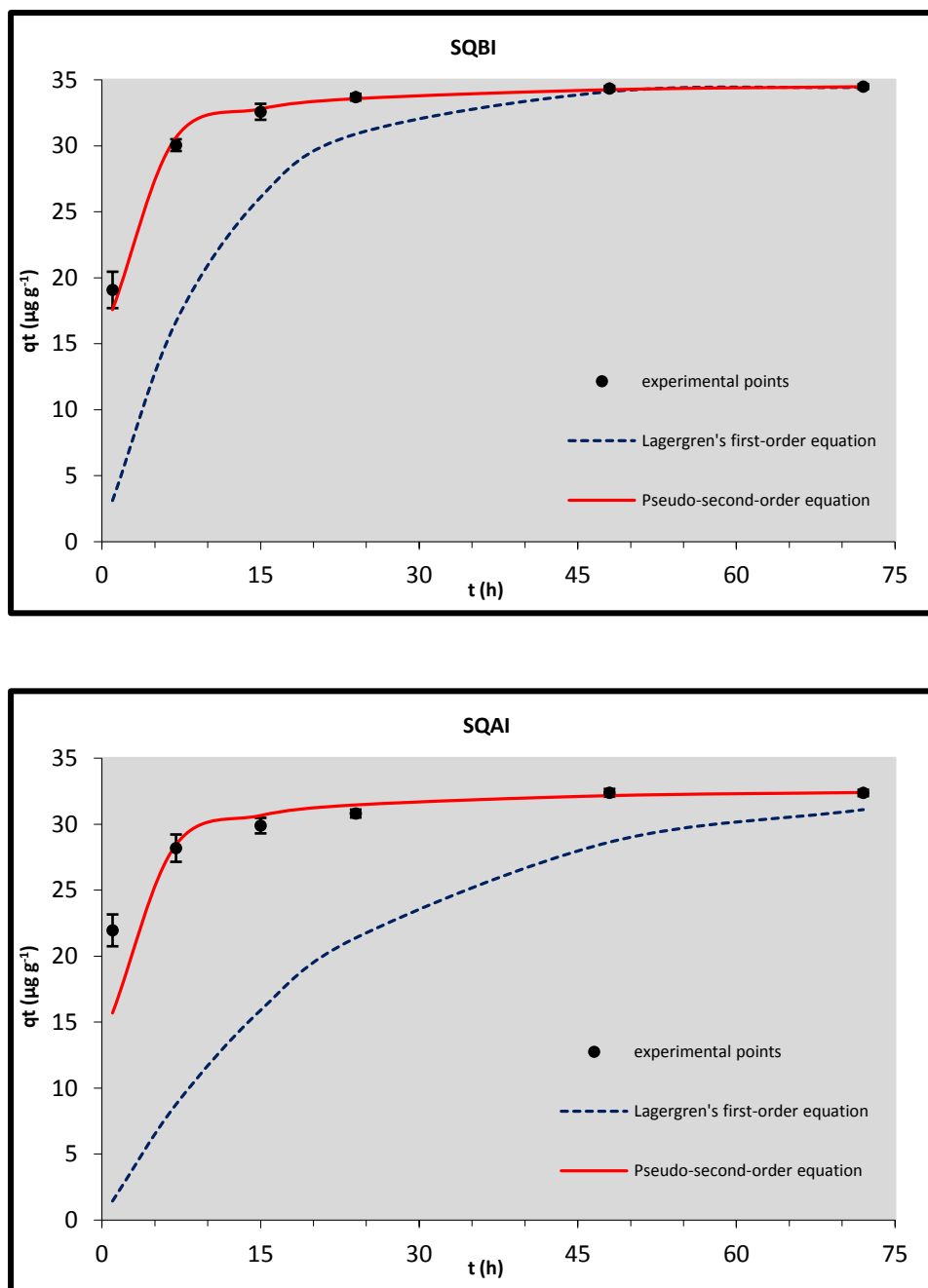


Figura 23: Representação gráfica q_t ($\mu\text{g/L}$) vs tempo (horas) para SNQ, SQBI e SQBI ($T = 294 \pm 1\text{K}$) junto aos ajustes proporcionados pelas equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tendo em conta os gráficos acima, podemos afirmar que a equação de pseudo-segunda ordem descreve satisfatoriamente os resultados experimentais de adsorção de P nos solos em estudo ao longo do tempo, em quanto que a equação de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren não proporciona bons ajustes.

Em seguida, a Tabela 6 está preenchida de acordo com os parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtidos para os diferentes tipos de solo: SNQ, SQBI e SQAI.

Tabela 6: Tabela representativa dos parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, assim como, R^2 e s para os valores médios de SNQ, SQBI e SQAI.

AMOSTRA	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM				PSEUDO-SEGUNDA ORDEM			
	K_1	q_e	R^2	$s_{y/x}$	K_2	q_e	R^2	$s_{y/x}$
	h^{-1}	$\mu g/g$			$L \mu g^{-1} h^{-1}$	$\mu g/g$		
SNQ	0,124	13,75	0,9519	0,127	0,033	31,55	0,9989	0,001
SQBI	0,094	10,27	0,9595	0,191	0,029	34,97	1,0000	0,000
SQAI	0,045	6,56	0,8282	0,185	0,028	32,90	0,9989	0,000

Os coeficientes de determinação e os valores de s na Tabela 6 confirmam a aplicabilidade da equação de pseudo-segunda ordem para descrever os resultados experimentais. Por outro lado, a análise dos parâmetros cinéticos confirmam que os SNQ apresentam uma velocidade de adsorção de fósforo ligeiramente maior que os SQBI, e ambos ligeiramente superiores aos SQAI. No entanto, não se verifica que o incêndio nem a sua intensidade provoquem alterações no solo ao nível da velocidade de adsorção de fósforo pelo solo.

3.2.3.2 AJUSTE DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista do equilíbrio de adsorção de fósforo, foram determinados os ajustes dos resultados experimentais de q_e vs. C_e aos modelos das isotermas de Freundlich e de Langmuir (Figura 24). Estas isotermas são as mais frequentemente utilizadas na literatura sobre estudos de adsorção em solos.

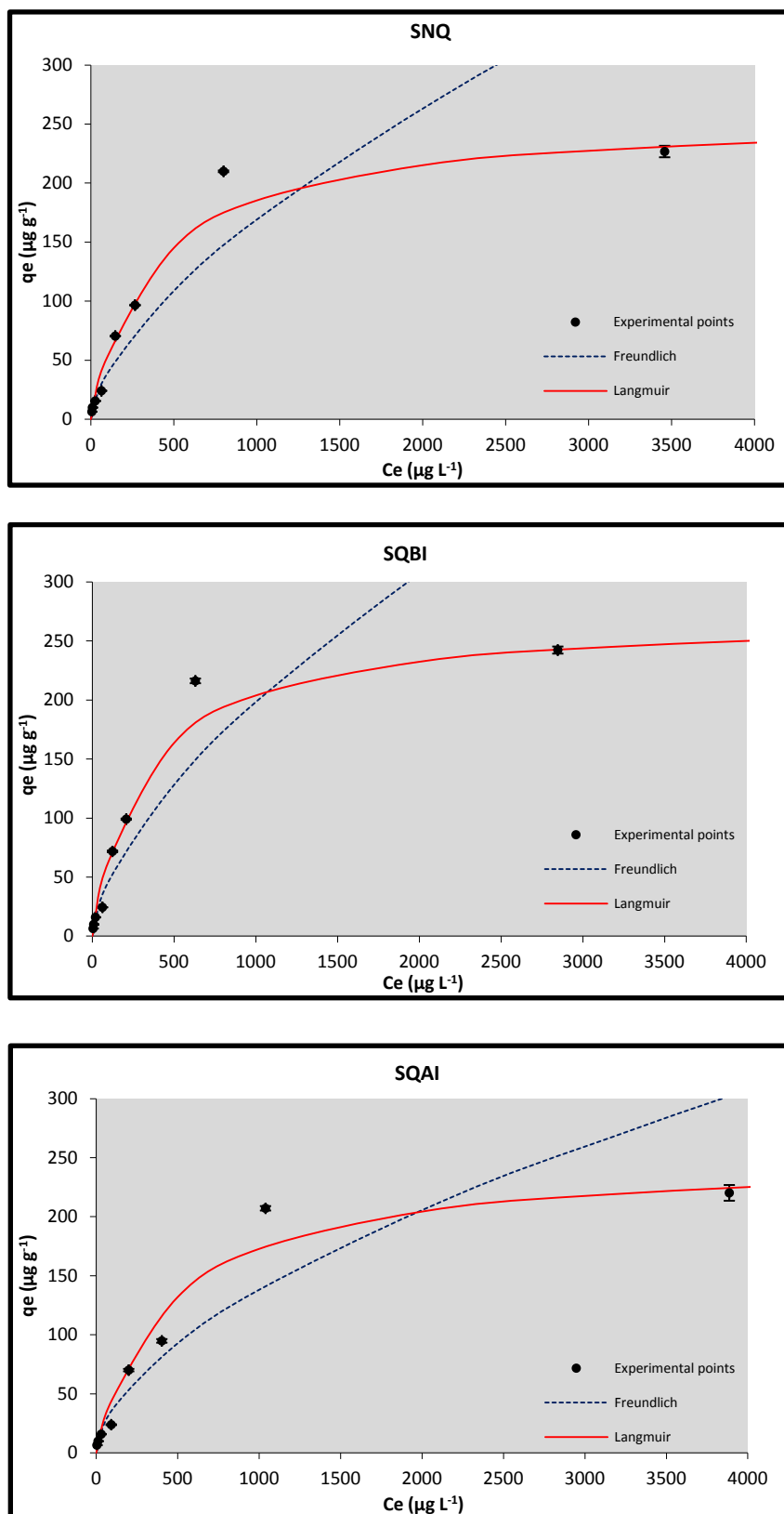


Figura 24: Representação gráfica de q_e ($\mu\text{g/g}$) vs C_e ($\mu\text{g/L}$) para SNQ, SQBI e SQBI.

Como se pode observar na figura 24, a isoterma de Langmuir, a qual pressupõe que a adsorção ocorre nos sítios activos da superfície do adsorvente até a saturação dos mesmos (reflectida no *plateau* da isoterma), proporciona um melhor ajuste dos resultados de equilíbrio de adsorção de P nos solos em estudo do que a isoterma de Freundlich.

De forma a registar os parâmetros de equilíbrio de uma forma sucinta elaborou-se uma tabela com os parâmetros de cada isoterma assim como os coeficientes de correlação dos ajustes (Tabela 7).

Tabela 7: Tabela representativa dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para os resultados de equilíbrio de adsorção de P ($T = 294 \pm 1$ K) nos solos SNQ, SQBI e SQAI.

AMOSTRA	Freundlich			Langmuir		
	n	K_f	R^2	Q_m	K_L	R^2
		$(\mu\text{g L}^{1/n}) / (g \mu\text{g}^{1/n})$		$\mu\text{g/g}$	L/g	
SNQ	1,57	2,064	0,9508	256,41	0,003	0,9866
SQBI	1,59	2,548	0,9516	270,27	0,003	0,9782
SQAI	1,74	2,619	0,9596	250,00	0,002	0,9681

De acordo com a isoterma de Freundlich, a constante K_f determinada foi de 2,06, 2,55 e 2,62 $[(\mu\text{g L}^{1/n}) / (g \mu\text{g}^{1/n})]$ para os SNQ, SQBI e SQAI, respectivamente. Sendo $n > 1$ a adsorção pode-se considerar favorável em todos os casos.

No que diz respeito à isoterma de Langmuir a constante K_L determinada para cada tipo de solo foi de 0,0026 L/g (SNQ), 0,0031 L/g (SQBI) e 0,0022 L/g (SQAI). Os valores da capacidade máxima de Langmuir, Q_m , foram 256, 270 e 250 $\mu\text{g/g}$ para SNQ, SQBI e SQAI, respectivamente. Estes valores obtidos vão de encontro com os resultados do equilíbrio de adsorção de fósforo, em que existe uma maior Q_m em SQBI do que em SNQ, contudo os SNQ superam os SQAI na capacidade de adsorção de fósforo.

Assim sendo, podemos aqui afirmar que, apesar das diferenças obtidas não serem muito relevantes, é possível verificar uma maior capacidade de adsorção nos solos queimados que passam por um incêndio florestal com baixa intensidade, sendo que um SQAI apresenta os piores resultados de capacidade de adsorção. Parece então, que, a seguir ao fogo, a capacidade de reter fósforo pelo solo através de adsorção pode melhorar, mas só enquanto a intensidade do fogo não seja elevada de mais, caso no qual, pode provocar a

diminuição da capacidade de adsorção de fósforo no solo. Seria preciso estudar o efeito de fogos de diferentes intensidades, sendo as intensidades definidas na base de parâmetros objectivos, para poder tirar uma conclusão definitiva sobre o efeito da intensidade do fogo na capacidade de adsorção de fósforo no solo.

3.3 EXTRACÇÃO SEQUENCIAL DE FÓSFORO

Neste capítulo encontram-se explícitos os resultados obtidos para a extracção sequencial de fósforo nos solos e a sua discussão, nomeadamente dos solos não queimados (SNQ), solos queimados de baixa intensidade (SQBI) e dos solos queimados de alta intensidade (SQAI). Para cada tipo de solo três réplicas foram analisadas de acordo com os protocolos descritos no Capítulo Materiais e Métodos. A extracção sequencial de fósforo no solo foi realizada nas mesmas condições e em simultâneo para os três tipos de solos.

A análise consiste na extracção de fósforo inorgânico (Figura 25), na extracção de fósforo orgânico (Figura 26) e, por último, na extracção de fósforo lábil (Figura 27).

Os gráficos da esquerda representam as análises realizadas às réplicas de cada solo, e os gráficos da direita representam os resultados com os valores médios e desvios padrão dos SNQ, SQBI e SQAI.

Alguns estudos referem o efeito do incêndio florestal na disponibilidade das diversas formas de fósforo. *Romanyà et al. (1994)* verificaram que um incêndio florestal incrementa a concentração das formas de fósforo (orgânico, inorgânico e lábil) sendo este incremento proporcional à intensidade do fogo florestal. Já em 2000 *Giardina et al. (2000)* estudaram o efeito da intensidade do fogo florestal na disponibilidade do fósforo para as plantas, verificando que, um incêndio com intensidade moderada não provocava variações significativas da disponibilidade deste micronutriente, contudo, incêndios florestais de alta intensidade incrementavam em mais de 50% a quantidade de fósforo inorgânico disponível, diminuindo as restantes formas de fósforo (orgânico e lábil).

Um estudo mais recente publicado em 2010 por *Turrion et al. (2010)* confirmou os resultados dos estudos antes referidos, com um aumento de fósforo inorgânico e lábil em solos queimados e um decréscimo das formas de fósforo orgânico.

3.3.1 EXTRACÇÃO DE FÓSFORO INORGÂNICO

A Figura 25 representa a quantidade de fósforo inorgânico extraído de solos não queimados ou queimados de baixa ou alta intensidade. Segundo os gráficos abaixo representados, a presença de fósforo inorgânico apresenta-se com maior relevância em solos queimados do que em solos não queimados, contudo, uma vez que os desvios dos mesmos se sobrepõem, não é possível caracterizar significativamente esta superioridade.

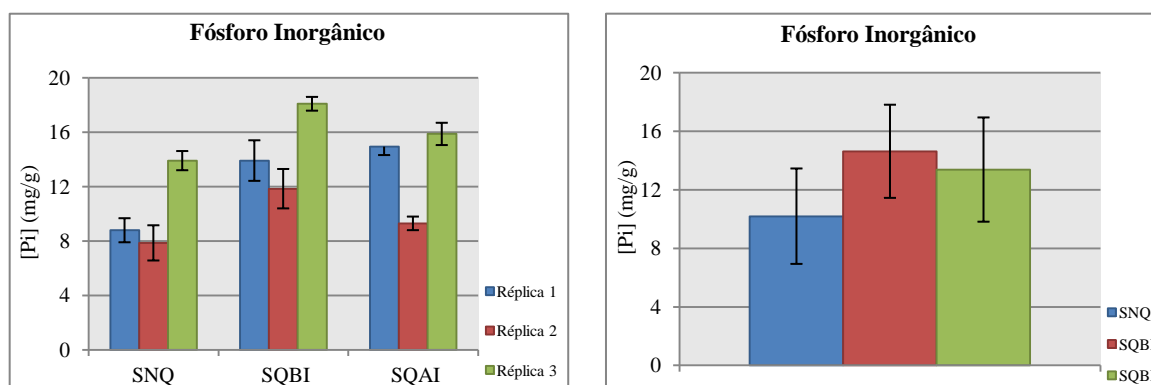


Figura 25: Representação gráfica $[P_i]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.

Contudo, esta superioridade esperada pode ser uma consequência da não volatilização de fósforo inorgânico após um incêndio florestal ficando estes compostos retidos no solo, adsorvidos às superfícies das partículas presentes. Estas partículas, em solos queimados, apresentam-se com diâmetro mais reduzido e com uma maior área de superfície. Tal facto é confirmado pela maior percentagem de partículas finas em solos queimados. Este incremento foi também verificado nos estudos de *Turrion et al.* (2010) que aferiu um incremento de fósforo inorgânico em solos queimados do que em solos não queimados.

Portanto, um incêndio florestal incrementa a presença de fósforo inorgânico no solo, contudo, a intensidade do fogo florestal diz-nos que dos SQBI para os SQAI existe um ligeiro decréscimo da sua concentração pela sua volatilização aquando a presença de temperaturas muito elevadas.

3.3.2 EXTRACÇÃO DE FÓSFORO ORGÂNICO

No que toca à quantidade de fósforo orgânico, os solos SNQ e SQBI mostraram valores similares enquanto que para os solos SQAI a concentração foi notavelmente superior (Figura 26).

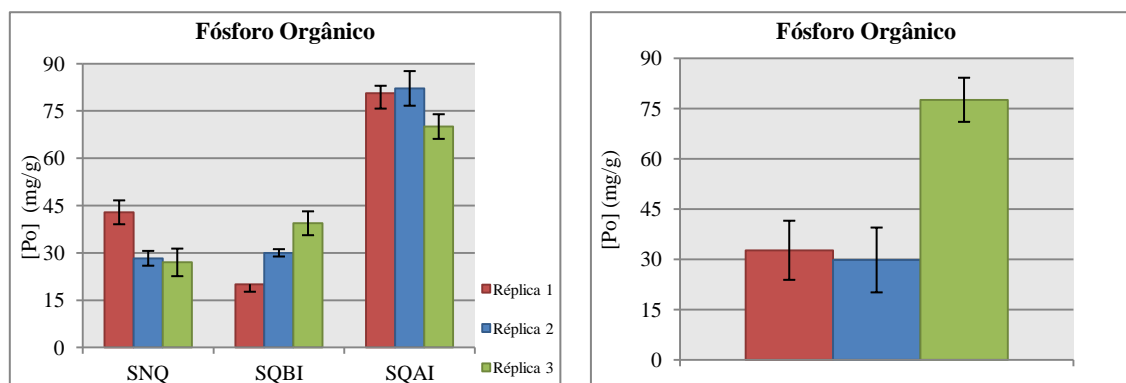


Figura 26: Representação gráfica $[P_o]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.

Durante um incêndio florestal as formas orgânicas de fósforo podem sofrer um rearranjo com formação de compostos fosfatados mais estáveis, o que poderia explicar a sua maior concentração em SQAI. Estes compostos surgem da reacção do fósforo com outros compostos, como o Fe, Al e Mn, formando oxi-hidróxidos de Fe e Mn, que incrementam a retenção do fósforo orgânico, tornando-o temporariamente indisponível, como determina *Romanyà et al.* (1994).

Já *Turrión et al.* (200) verificou que a acção do fogo florestal provocaria um decréscimo na concentração de P orgânico em solos queimados relativamente a solos não queimados devido à mineralização desta forma de fósforo nos solos, facto este que pode explicar o ligeiro decréscimo em SQBI em relação a SNQ.

3.3.3 EXTRACÇÃO DE FÓSFORO LÁBIL

Na Figura 27 estão presentes as representações gráficas da quantificação de fósforo lábil para SNQ, SQBI e SQAI. Numa primeira abordagem é visível que esta forma de

fósforo encontra-se em qualquer um dos solos em estudo em concentrações muito inferiores do que as restantes como o fósforo inorgânico ou o fósforo orgânico.

A quantidade de fósforo lábil extraída é menor em SQBI do que em SNQ, e menor em SQAI do que em SQBI, sendo que regista-se uma concentração de 1,8 mg/g de solo para os SNQ, 1,3 mg/g de solo para SQBI e 0,7 mg/g solo para SQAI.

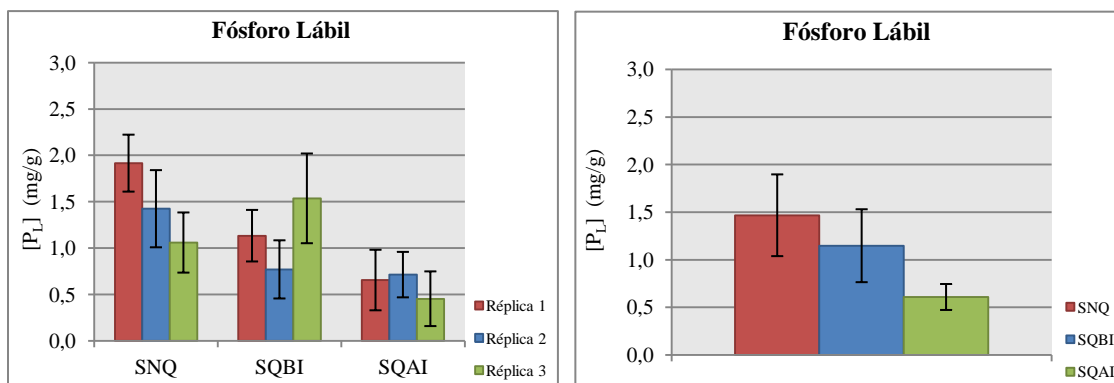


Figura 27: Representação gráfica $[P_L]_s$ (mg/g) para SNQ, SQBI e SQAI.

O fósforo lábil é a única forma de fósforo em estudo para a qual foi verificada, não só uma diminuição para os solos queimados, mas também uma diminuição mais acentuada para uma maior intensidade do fogo florestal. Este facto pode ser induzido pela combustão da matéria orgânica, sendo que o aumento da temperatura de combustão diminui a disponibilidade desta forma de fósforo presente no solo. Uma vez que o fósforo lábil provém da oxidação de fósforo orgânico e, sendo a quantidade deste último superior em SQAI a diminuição verificada de fósforo lábil em solos queimados pode provir desse factor, diminuição esta também verificada no estudo realizado por *Giardina et al.* (2000).

Destaca-se ainda o facto de este último estar em menor quantidade no solo que as outras formas de fósforo estudadas (P inorgânico e P orgânico). O fogo faz incidir esta tendência de uma menor quantidade de fósforo lábil em relação às outras formas de fósforo.

O decréscimo proporcional de fósforo lábil tendo em conta a intensidade do fogo florestal indica-nos uma menor disponibilidade desta forma de fósforo em SQAI, sendo que os SNQ são que apresentam uma maior de fósforo lábil disponível. Portanto, a

intensidade do fogo florestal diminui a quantidade de fósforo lábil disponível em solos que sofrem um incêndio florestal com uma intensidade superior.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho experimental foi realizado numa camada sub-superficial do solo florestal após ter sido verificado num estudo em parceria que existiam diferenças ao nível da superfície. Nesta camada sub-superficial as diferenças entre os solos queimados e solos não queimados foram menores, assim como o efeito da intensidade do fogo é menos notável neste horizonte do solo.

Numa primeira etapa foram caracterizados os solos de acordo com vários parâmetros, tendo em conta os efeitos provocados pelo fogo.

Nos parâmetros Condutividade, Humidade e Fracção Fina o fogo florestal incrementou os seus valores nos SQ em relação aos SNQ. No entanto, apenas na análise da fracção fina foi possível verificar o efeito do aumento da intensidade do fogo, sendo que o pH não apresenta alterações significativas para esta camada do solo. Assim sendo, um incremento na intensidade do fogo florestal remete-nos para a formação de uma camada de cinza resultando numa descarboxilação dos óxidos de metais e da libertação de minerais de argila que incrementam a quantidade de iões solúveis em solução.

No que diz respeito a parâmetros como LOI, Teor Total de Fe, Mn e Al, Teor de óxidos de Fe e Mn e Teor de Carbono Orgânico total, o fogo florestal provocou uma diminuição dos seus valores presentes nos solos, sendo que a sua superioridade é medida em SNQ. É de notar que apenas para o teor total de Fe se demonstrou que a intensidade do fogo florestal diminui a sua concentração no solo.

O seu efeito em micronutrientes, é marcado pelo incremento da concentração de compostos como o Fe, Mn ou o Zn aquando um incêndio florestal, contudo, em relação ao factor intensidade do fogo florestal, parece existir um incremento dos óxidos de Fe e Mn entre os SQBI e SQAI, devido a uma queima da biomassa superior em fogos florestais de alta intensidade, aumentando assim a quantidade de micronutrientes disponíveis no solo.

A quantidade de Carbono Orgânico Total é notavelmente superior em SNQ do que em SQBI e SQAI. Aquando um fogo florestal, elevadas quantidades de matéria orgânica sofrem combustão pelo que faz sentido o TOC ser superior no SNQ. O LOI foi também ele superior nos solos SNQ do que nos solos queimados, se bem que o LOI, que representa a matéria volátil que se perde durante a ignição, não mostrou diferenças tão evidentes como o TOC.

Numa segunda etapa o estudo da adsorção de fósforo foi realizado, primeiramente com a análise da cinética da adsorção e, em seguida pela análise de equilíbrio, sendo que por último modelos matemáticos foram aplicados para ambos os casos. Deste estudo verificou-se que, para os três solos em estudo, o processo de adsorção de fósforo é mais rápido nos tempos iniciais, evoluindo tendencialmente para uma cinética mais lenta indo ao encontro de um patamar de equilíbrio, sendo que, a rápida reacção inicial reflecte a adsorção nas superfícies, enquanto que o subsequente decréscimo da concentração fósforo, mais lento, ao longo do tempo devido à difusão do fósforo no interior dos poros sólidos. O estudo cinético permite determinar o tempo de equilíbrio (t_e), a partir do qual a concentração de fósforo em solução apenas varia, sendo que, para os solos em estudo podemos assumir que o t_e ronda tempos de 48 horas. Neste estudo verificou-se também que a velocidade de adsorção de P é similar para os três solos em estudo, se bem que o declive e, portanto, a velocidade de adsorção de P no solo SNQ é ligeiramente superior.

Em relação à capacidade de adsorção de P esta é ligeiramente superior SQBI do que nos SNQ e SQAI. No entanto, esta capacidade é ligeiramente superior em SNQ do que em SQAI. Estes resultados indicam que, dependendo da intensidade do fogo, este pode provocar um aumento ou uma diminuição da capacidade de adsorção de P no solo. No entanto, é preciso destacar que as diferenças entre as isothermas e as capacidades de adsorção de P nos solos em estudo, especialmente no caso de SNQ e SQAI, são muito pequenas.

Um outro tópico dos objectivos cumpridos deve-se à descrição dos resultados de adsorção utilizando equações e modelos cinéticos e/ou de equilíbrio. A equação de pseudo-segunda ordem descreve satisfatoriamente os resultados experimentais de adsorção de P nos solos em estudo ao longo do tempo, enquanto que a equação de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren não proporciona bons ajustes. A determinação dos coeficientes e dos valores de s confirmam que os SNQ apresentam uma velocidade de adsorção de fósforo ligeiramente maior que os SQBI, e ambos ligeiramente superiores aos SQAI. No entanto, não se verifica que o incêndio nem a sua intensidade provoquem alterações relevantes ao nível da velocidade de adsorção de fósforo pelo solo.

Para comparar os diferentes solos sob o ponto de vista do equilíbrio de adsorção de fósforo, foram determinados os ajustes dos resultados experimentais de q_e vs. C_e aos modelos das isothermas de Freundlich e de Langmuir, sendo que, a isoterma de Langmuir,

proporciona um melhor ajuste dos resultados de equilíbrio de adsorção de P nos solos em estudo do que a isoterma de Freundlich. De acordo com os valores de Q_m e K_L obtidos no ajuste desta isoterma, apesar das diferenças obtidas serem pequenas, verificou-se uma maior capacidade de adsorção em solos queimados que passam por um incêndio florestal com baixa intensidade, sendo que um SQAI apresenta a menor capacidade de adsorção.

A última etapa visa no estudo do efeito do incêndio florestal na disponibilidade de diversas formas de fósforo, nomeadamente, fósforo inorgânico, fósforo orgânico e fósforo lábil. Nesta parte experimental, demonstrou-se uma superioridade na concentração de fósforo orgânico em relação às outras duas formas de fósforo em estudo. A sua concentração é duas vezes superior à forma inorgânica para SNQ e SQBI. Já em relação ao SQAI a sua superioridade atinge valores cinco vezes o valor de fósforo inorgânico, sendo que o incremento da intensidade do fogo leva a um incremento elevado desta forma de fósforo presente no solo, aumentando assim a sua disponibilidade.

Pelo contrário, o fósforo lábil, é a única forma de fósforo em estudo para a qual foi verificada, não só uma diminuição para os solos queimados, mas também uma diminuição mais acentuada para uma maior intensidade do fogo florestal, sendo que esta forma de fósforo se encontra em qualquer um dos solos em estudo em concentrações muito inferiores do que as restantes como o fósforo inorgânico ou o fósforo orgânico.

Num futuro trabalho experimental seria de exaltar a continuação deste estudo não só na camada sub-superficial mas no perfil do solo de forma a perceber qual o efeito da intensidade do fogo nos solos e como este factor pode influenciar a revitalização dos ecossistemas e microfloras presentes em profundidade. Assim sendo, outros estudos poderão ser levados a cabo, nomeadamente o efeito da intensidade do fogo florestal, considerando várias intensidades para o estudo medindo-se a intensidade em termos objectivos, assim como o estudo de outros solos de uma localização geográfica diferente e com condições ambientais distintas e vegetação dispersa, ou até mesmo, estudar o efeito do tempo após um incêndio florestal entre solos queimados e não queimados com semelhanças e diferenças entre si.

5.BIBLIOGRAFIA

- Arcenegui, V. et.al., 2008. *Immediate effects of wildfires on water repellency and aggregate stability in Mediterranean calcareous soils*. Catena. 74: 219-226.
- Azizian, S., 2004. *Kinetic models of sorption: a theoretical analysis*. Journ. Col. Int. Sci. 276: 47-52.
- BCR information, Reference Material, 2001. *The certification of the extractable contents (mass fraction) of phosphorus in freshwater sediment following a five-step extraction procedure*. European Commission.
- Busman, L., et.al., 2002. *The nature of phosphorus soils*. Phosphorus in the Agricultural Environment; Minnesota, pp.3-29.
- Carter, M; Foster, C., 2004. *Prescribed burning and productivity in southern pine forests: a review*. Forest Ecol. and Manag., 191: 93 – 109.
- Certini, G, 2005. *Effects of fire on properties of forest soils: a review*. Oecologia. 143:1-10.
- Coelho, C. et.al., 2005. *Dynamics of inositol phosphate pools (tris-, tetrakis- and pentakisphosphate) in relation to the rate of phylate synthesis during sure development in common bean*. Journ. Plant. Physiol. 162: 1-9.
- Cross, A., Schlesinger, W., 1995. *A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems*. Geoderma. 64: 197-214.
- Dabrowski, A., 2001. *Adsorption – from theory to practice*. Adv. Coll. Inter. Sci. 93: 135-224.
- DeBano, L. et.al., 1998. *Fire's Effects on Ecosystems*. Journ. Ecol.. 86: 1073-1076.
- DGRF, Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, 2010. *Relatório provisório de incêndios florestais*, Lisboa, pp.3 – 14.
- FAO, 2006. *World Reference base for soil resources*, 2nd edition; Food and Agricultural Organization of the United Nations; 67-100.

- Ferreira, D. et.al., 2008. *Soil and water degradation processes in burned areas: lessons learned from a nested approach*. *Catena*, 74 (3):273-285.
- Galang, M.; et.al., 2010. *Soil phosphorus transformation under burning and laboratory heat treatments*. *Geoderma*. 155: 401-408.
- Giardina, C. et.al., 2000. *Changes in soil P and N during slash-and-burn clearing of dry tropical forest*. *Soil Sci. Soc. Am. Journ.* 64: 399-405.
- Gomes, J., 2006. *Forest fires in Portugal: how they happen and why they happen*. *Intern. Journ. Environ. Stud.*, 63: 109 – 119.
- Jakmunee, J.; Junsomboon, J., 2009. *Determination of available phosphorus in soils using a new extraction procedure and flow injection amperometric system*. *Talanta*. 79:1076-1080.
- Jalali, M. and Ranjbar, F., 2010. *Aging effects on phosphorus transformation rate and fractionation in some calcareous soils*. *Geoderma*. 155:101-106.
- Jalali, M., 2007. *Phosphorus status and sorption characteristics of some calcareous soil of Hamadan, western Iran*. *Environ. Geol.*, Vol. 53: 365-374.
- Ketterings, Q. et.al., 2002. *Soil phosphorus availability after slash-and-burn fires of different intensities in rubber agroforests in Sumatra, Indonesia*. *Agric. Ecosys. Environ.* 92: 37-48.
- Kuan, W. et.al., 2000. *A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetics constants*. *Chemosphere*. 41: 1741-1747.
- Litton, C., Santelices, R., 2003. *Effect of wildfire on soil physical and chemical properties in a Nothofagus glauco forest, Chile*. *Rev. Chil. Hist. Nat.* 76: 529 – 542.
- Madeira, M., 2004. *Bases para a revisão e actualização da classificação dos solos em Portugal*. *Sociedade Portuguesa de Ciências do Solo*. 5-37.
- Marafa, L. and Chau, K., 1999. *Effect of hill fire on upland soil in Hong Kong*. *Fore. Ecolo. Manag.* 120:97-104.

- Martins, J, 2008. *Processos de caracterização e classificação dos solos*. Instituto Nacional de Recursos Biológicos, I.P. 17-30.
- Masel, R., 1996. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, New York – USA. 1^{ed}, John &Wiley Sons Inc.
- McGehan, M., Lewis, D., 2002. *Sorption of phosphorus by soil, Part 1: Principles, Equations and Models*. Biosys. Eng.. 82: 1-24.
- Mead, J, 1981. *A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils*. Aust. Jour. Soil Res.; 333-342.
- Moazed, H. et.al., 2010. *Determining Phosphorus Adsorption Isotherm in Soil and its Relation to Soil Characteristics*. Int. Jour. of Soil Sci.. 5: 131-139.
- Murphy, J. e Riley J.P., 1962. *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Analytical Chim. Acta. 27: 31-36
- Neary, D., 2004. *An Overview of Fire effects on soils*. United States Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. 1-3.
- Neary, D., et.al., 2005. *Wildland fire in ecosystems: effects of fire on soils and water*; Gen. Tech. Rep.; United States Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. 12-101.
- Nwoke, O. et.al., 2003. *Assessment of labile phosphorus fractions and adsorption characteristics in relation to soil properties of West African savanna soils*. Agric., Ecosyst. and Envir.. 100: 285-294.
- Osório, V.K.L.; Oliveira; W., 2001. *Polifosfatos em detergentes em pó comerciais*. Quím. Nova, Vol. 24, No. 5, p. 700-708.
- Palm, C. et.al., 2007. *Soils: A Contemporary Perspective*. Annu. Rev. Environ. Resour. 32: 99-129.
- Pardo, P. et.al., 1998. *Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction phosphate from sediments*. Anal. Chim. Acta. 376: 183-195.

- Pérez, J. et.al., 2004. *The effect of fire on soil organic matter – a review*. Environ. Inter. 30: 855-870.
- Rittmann, B. et.al., 2011. *Capturing the lost phosphorus*. Chemosphere, 84: 846 – 853.
- Rodrigues, R., Brandão, C., 2003. *Os incêndios florestais vistos de jussante*. SNIRH. 1-12.
- Romanyà, J. et.al., 1994. *Effects of slash burning on soil phosphorus fractions and sorption of phosphorus*. For. Ecol. Manage. 65:89-103.
- Santos, D. et.al., 2008. *Factors affecting the phosphorus availability and the fertilization management in no-tillage system*. Cien.Rural. 38: 576-586.
- Schaetzl, R.; Anderson, S., 2005. *Soils: Genesis and Geomorphology*; Chapter 3; Cambridge; 31-53.
- Seijo, F., 2009. *Who Framed the Forest Fire? State Framing and Peasant Counter-Framing of Anthropogenic Forest Fires in Spain since 1940*. Journ. Environ. Pol. Plann., 11(2): 103 – 128.
- Shaoqing, C. et.al., 2010. *Effects of fire disturbance on the soil physical and chemical properties and vegetation of Pinus massoniana forest in south subtropical area*. Acta Ecolo. Sinic. 30: 184-189.
- Silva J.S., Catry F., 2006. *Forest fires in cork oak (Quercus suber L.) stands in Portugal*. International Journal of Environmental Studies, 63 (3): 235-257.
- Smil, V., 2000. *Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences*. Annu. Rev. Energy Environ.. 25: 53-88.
- Sousa, A., 1999. *A detecção remota e a cartografia das áreas queimadas em Portugal*. ICAM, Universidade de Évora, 1-14.
- Tan, Z., Lagerkvist, A., 2011. *Phosphorus recovery from the biomass ash: A review*. Ren. and Sust. Energ. Rev., 66: 3588 – 3602.

- Tiyapongpattana, et.al., 2004. *Sequential extraction of phosphorus in soil and sediment using a continuous flow system*. Talanta. 62:765-771.
- Turner B. Et.al, 2005. *Extraction of soil organic phosphorous*. Talanta. 66: 294-306.
- Turrion, M, et.al , 2010. *Characterization of soil phosphorus in a fire-affected forest Combisol by chemical extractions and ^{31}P -NMR spectroscopy analysis*. Science of the Total Environment. 408: 3342-3348.
- Úbeda X. et.al., 2006. *Vegetation regrowth after a differential intensity forest fire in a Mediterranean environment in northeast Spain*. Land Degradation & Development, 17: 429-440.
- Varela M.et.al., 2009. *Wildfire effects on soil erodibility of woodlands in NW Spain*. Land Degradation and Development.
- Wang, Y. et.al., 2009. *Adsorption of phosphorus on sediments from three-gorges reservoir and the relation with sediment composition*. Jour.of Haz. Mat., 162: 92-98.
- Ward, R., 1993. *Soil and irrigation water interpretation manual*. Western Fertilizer Handbook, 7th Ed. Soil Improvement Committee, California Fertilizer Assoc. Hach Company, USA. 1001-1933.

